

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Claude BROQUET

pour obtenir

le grade de Docteur Ingénieur

Sujet de la Thèse : ETUDE ET MISE AU POINT D'UN RADIOANALYSEUR
A FLUORESCENCE X FONDE SUR L'UTILISATION DES FILTRES EQUILIBRES

soutenue le 24 juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. TALBOT Président

LEGRAND Examineurs

PHILIBERT

MARTINELLI

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en tout

LA THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Claude BROQUET

pour obtenir

le grade de Docteur Ingénieur

Sujet de la Thèse : ETUDE ET MISE AU POINT D'UN RADIOANALYSEUR
A FLUORESCENCE X FONDE SUR L'UTILISATION DES FILTRES EQUILIBRES

soutenue le 24 juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. TALBOT Président

LEGRAND Examineurs

PHILIBERT

MARTINELLI



A MA FEMME

A MES FILLES.

Je tiens, en présentant ce mémoire, à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le professeur TALBOT qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je suis heureux de dire toute ma reconnaissance à Monsieur LEGRAND, directeur scientifique au C.N.R.S., qui a bien voulu critiquer ces travaux et me faire profiter de ses précieux conseils.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le professeur PHILIBERT qui m'a fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Ma reconnaissance va également à Monsieur MARTINELLI pour m'avoir aidé de sa grande expérience.

J'associe dans la même gratitude Monsieur ROBIN, directeur de l'ATOME INDUSTRIEL et Monsieur ZIMMERN, directeur du département Recherche et Développement à la CEGOS, pour m'avoir donné les moyens matériels d'exécuter ces travaux.

Table des Matières

	Pages
1 - INTRODUCTION	1
2 - RAPPEL SOMMAIRE DES PRINCIPES PHYSIQUES CONSIDERES EN FLUORESCENCE X	3
21 - Génération des rayons X	3
211 - Energie des raies	3
212 - Intensité des raies	4
213 - Application à l'analyse quantitative	6
3 - APPAREILLAGE	8
31 - Rappel de principe des analyseurs à source isotopique	8
311 - Principe général	8
312 - Les sources isotopiques	8
313 - Détection et sélection	13
314 - Géométrie de mesure	14
32 - Etude et réalisation d'un appareil analyseur ..	15
321 - Le bruit de fond	15
322 - La géométrie de détection et d'excitation	16
323 - Détermination des matériaux utilisables dans les parties irradiées	22
324 - Chaîne électronique et détection	25
325 - Description de l'appareil construit	30
326 - Comparaison de l'appareil construit avec son homologue	31
4 - THEORIE DES FILTRES EQUILIBRES	33
41 - Rappel de la théorie des filtres	33
411 - Monofiltres	33
412 - Filtres équilibrés ou doubles filtres de ROSS	34
42 - Complément à la théorie des filtres équilibrés	37
421 - Calcul précis des conditions d'équilibrage	38
422 - Mode de calcul d'un couple de filtres standard	46

5	-	FABRICATION DES FILTRES	48
51	-	Méthodes de fabrication	48
511	-	Laminage	48
512	-	Dépôts	49
513	-	Enrobage	50
52	-	Fabrication des filtres	60
521	-	Filtres non corrigés	62
522	-	Filtres corrigés	64
53	-	Résumé des conditions générales de fabrication des filtres	64
6	-	APPLICATIONS ET RESULTATS EXPERIMENTAUX	65
61	-	Essais du matériel	65
611	-	Reproductibilité	65
612	-	Bruit de fond	66
62	-	Conditions opératoires	69
621	-	Préparation des échantillons	69
622	-	Epaisseur sensible	71
623	-	Critères d'utilisation des filtres équilibrés	76
63	-	Applications analytiques	79
631	-	Conditions d'utilisation	79
632	-	Exemple d'application de différentes sources	87
633	-	Dosages spéciaux	90
7	-	CONCLUSION	100
8	-	BIBLIOGRAPHIE	102

PARAMETRES

A	masse atomique
C	1er coefficient de Moseley concentration
E	énergie
G	gain
I	intensité du rayonnement
K	coefficient de raccordement
L	seuil analytique
N	taux de comptage
N_B	bruit de fond correspondant à la droite de régression
N_b	bruit de fond correspondant à la mesure
N_A	nombre d'Avogadro
Γ	taux de comptage global
P	masse superficielle
Q	activité
R	constante de Rydberg
S	surface sensibilité
T	période
W	énergie
Z	numéro atomique
b	2ème coefficient de Moseley
c	vitesse de la lumière
d	épaisseur totale
e	charge de l'électron
h	constante de Planck
k_α	coefficient déterminant l'intervalle de confiance
m	masse superficielle
r	rapport des coefficients d'absorption
t	temps

x	épaisseur
ϵ	erreur de mesure
η	rapport bruit / signal
λ	longueur d'onde
μ	coefficient d'absorption linéaire
μ^*	coefficient d'absorption massique
ν	fréquence
π	3,1416
ρ	masse volumique
σ	coefficient de diffusion écart type
τ	coefficient d'absorption photoélectrique
ϕ	angle d'incidence
χ	chute de sensibilité
ψ	angle de détection
ω	rendement de fluorescence
γ	coefficient de correction de l'épaisseur des filtres
Δ	différence
Λ	constante radioactive
Ξ	coefficient de rendement retrodiffusion - fluorescence d'un filtre
Σ	somme
Ω	angle solide

INDICES

A	indice caractérisant un rayonnement d'énergie inférieure à la discontinuité d'absorption
B	indice caractérisant un rayonnement d'énergie supérieure à la discontinuité d'absorption
1	indice caractérisant un filtre dont la discontinuité d'absorption est inférieure au rayonnement considéré
2	indice caractérisant un filtre dont la discontinuité d'absorption est supérieure au rayonnement considéré
0	indice caractérisant un rayonnement primaire
F	indice caractérisant la fluorescence

1. INTRODUCTION

Depuis quelques années, les besoins analytiques se sont considérablement développés sous la double pression des exigences grandissantes en matériaux de qualité constante et sans cesse améliorée et d'une augmentation des productions obligeant à des contrôles rapides et fréquents.

On constate qu'en analyse industrielle on rencontre les mêmes besoins dans la plupart des cas : nécessité d'une information rapide, d'une précision et d'une sensibilité moyennes mais cependant supérieures à celles obtenues au moyen des appareils courants utilisés pour le contrôle de terrain ou de plate-forme. Les examens doivent être non destructifs ou ne nécessiter qu'une préparation réduite des échantillons qui peuvent être de nature et de forme très différentes (liquides, broyats, pulpes, solides).

Parmi les différentes méthodes d'analyse industrielle envisageables, seule la fluorescence de rayons X excitée au moyen de sources radio-actives permet de concilier ces impératifs et des critères tels que : un poids et un encombrement faibles, une robustesse et une rusticité suffisantes, l'absence de servitudes, une bonne stabilité de mesure, une reproductibilité satisfaisante, pour un prix relativement peu élevé.

Les principes utilisés font appel aux propriétés générales des rayons X. Les phénomènes de fluorescence X sont analogues à ceux de fluorescence optique. Cependant, les spectres d'émission optique originaires des couches électroniques externes, sont plus complexes que les spectres d'émission X provenant de couches profondes.

Sous l'effet d'une excitation extérieure (électrons, photons, particules α ou β) d'énergie supérieure à l'énergie de liaison d'un électron donné, celui-ci est expulsé. Le retour de cet état excité à l'état stable se fait par chute en cascade des électrons des niveaux extérieurs sur les niveaux libérés, ce réarrangement est accompagné de l'émission d'une série de raies X caractéristiques de l'élément considéré.

Ainsi, la spectrométrie du rayonnement de fluorescence permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon, la mesure de l'intensité des raies, qui est fonction de leur concentration dans une matrice déterminée, permet de les doser

Il est possible de s'affranchir des tubes générateurs de rayons X en utilisant le rayonnement de sources de radioisotopes. Ces sources produisent de faibles flux de rayonnement mais présentent l'avantage d'être de petites dimensions, d'exciter une grande surface et d'être peu coûteuses. En outre, elles émettent un spectre stable en énergie dont l'intensité seule décroît en fonction du temps selon une loi exponentielle connue. Ainsi, leur utilisation élimine le difficile problème de la stabilisation de la haute tension et les inconvénients qui résultent de son utilisation en ambiance industrielle. L'intérêt de cette technique est tel que de nombreux chercheurs : MARTINELLI et ROBERT en France (19 - 20 - 21) RHODES en

Grande-Bretagne (24), JONES aux Etats-Unis, LUBECKI et WASILEWSKA en Pologne (17 - 18), TANEMURA au Japon (82), se sont attachés à en développer les possibilités aussi bien par leurs travaux théoriques que par les applications qu'ils ont effectuées.

Cependant, les faibles flux de rayonnement émis par les sources radio-actives, ne permettent pas d'utiliser, pour effectuer l'analyse spectrale, des méthodes très sélectives mais de faible rendement telles que la spectrométrie dispersive. Il est nécessaire, afin d'obtenir des signaux suffisants, d'utiliser des procédés électroniques comme la spectrométrie d'amplitude. La sélectivité de cette méthode est conditionnée par celle des détecteurs utilisés. Les détecteurs semi-conducteurs ont le meilleur pouvoir de résolution mais pour l'instant ils présentent un certain nombre d'inconvénients qui ne permettent pas leur utilisation industrielle : petites dimensions, coût élevé, température de travail et de conservation très basse (azote liquide). Les seuls détecteurs utilisables restent donc les compteurs proportionnels ou les compteurs à scintillation. Or ces détecteurs ne sont pas très sélectifs et il n'est pratiquement pas possible de discriminer entre deux raies émises par des éléments dont le numéro atomique diffère de moins de trois unités. Une amélioration considérable du pouvoir séparateur peut-être obtenue par l'utilisation de filtres équilibrés ou doubles filtres de ROSS (travaux de KIRK PATRIK 32 - 33, BOONSTRA 30), qui permettent de séparer comme on sait les raies émises par deux éléments contigus lorsque leurs discontinuités d'absorption encadrent l'énergie caractéristique.

A la suite d'une étude effectuée sur les besoins analytiques industriels (59), il est apparu qu'un appareil capable de décharger les analyseurs à fluorescence X traditionnels des analyses de routine, n'exigeant pas de très hautes performances, serait utile. Ce but pouvait être atteint au moyen d'appareils à sources isotopiques à condition d'en améliorer très sensiblement les possibilités.

L'étude que nous avons entreprise, a permis de définir les paramètres critiques et de perfectionner la conception des appareils et la méthodologie analytique grâce à l'amélioration de la technique de fabrication et d'utilisation des filtres équilibrés associés à l'emploi d'une électronique plus élaborée que celle habituellement utilisées dans des appareils de ce type.

A la suite de ces travaux, un appareil de laboratoire et de plate-forme a été conçu et réalisé. Il est susceptible d'effectuer le dosage des éléments dans des solides, des solutions, des suspensions ou des poudres. Sa gamme d'utilisation s'étend du Potassium ou Bismuth pour un seuil de détection allant de 100 ppm à 1 % selon les conditions de dosage.

2. RAPPEL SOMMAIRE DES PRINCIPES PHYSIQUES

CONSIDERES EN FLUORESCENCE X

21 - GENERATION DES RAYONS X

211. Energie des raies

La théorie de l'atome de BOHR complétée par SOMMERFELD et SCHRODINGER permet de considérer le mouvement des électrons du cortège comme confinés à certains états gouvernés par les nombres quantiques qui fixent la "position" de l'électron dans l'atome.

L'énergie possédée par un électron dont le niveau correspond au nombre quantique principal n sera égale à :

$$W_n = - Rhc \frac{(Z - Z_n)^2}{n^2} \quad (1)$$

Pour un atome non hydrogénoïde l'effet d'attraction est balancé par une force interne négative Z_n , résultant de l'action répulsive des électrons intermédiaires, appelée constante d'écran qui est d'autant plus grande que l'électron est plus éloigné du noyau.

Sous l'effet d'un quantum d'énergie de valeur suffisante W cet électron peut être expulsé de la couche qu'il occupe et il sort du champ du noyau avec une certaine vitesse V de telle sorte que :

$$W = - W_n + \frac{1}{2} m v^2$$

L'atome ayant perdu un électron se trouve ionisé. Le retour de cet état excité à l'état stable se fait par chute en cascade des électrons des couches supérieures sur les niveaux libérés. Afin de respecter la loi de conservation de l'énergie, il apparaît un rayonnement X de fluorescence dont l'énergie $h\nu$ est définie par les niveaux considérés. Pour le niveau K, par exemple, elle sera, en négligeant la constante d'écran, égale à :

$$h\nu_{Ka} = W_K - W_L = Rhc Z^2 \left(\frac{1}{n_K^2} - \frac{1}{n_L^2} \right) \quad (2)$$

$$h\nu_{Ka} = W_K - W_M = Rhc Z^2 \left(\frac{1}{n_K^2} - \frac{1}{n_M^2} \right)$$

Toutes les transitions ne sont pas permises, elles sont interdites entre les niveaux possédant le même nombre quantique azimutal, ce qui limite la possibilité d'émission de raies lors de l'expulsion d'un électron donné. Par contre, les

couches supérieures se subdivisant en sous couches, les raies sont séparées en séries d'énergies voisines.

La variation de la fréquence ν du rayonnement de fluorescence en fonction du numéro atomique Z suit la loi de Moseley

$$\sqrt{\nu} = C (Z - b) \quad (3)$$

C et b sont des coefficients différents selon la série considérée (K, L, M).

h étant la constante de Planck, l'énergie W en eV et la fréquence ν sont reliées par : $W = h\nu$)

Ainsi l'énergie de la raie X détectée permet d'identifier l'élément émetteur.

212. Intensité des raies

2121. Emission

Toutes conditions étant égales par ailleurs, l'intensité des raies est fonction de deux paramètres :

- La probabilité d'émission

Un niveau libéré peut être complété par des électrons provenant de différents niveaux, il existe une probabilité P_i pour que l'électron provienne d'un niveau déterminé et que par conséquent la raie émise ait une énergie W_i .

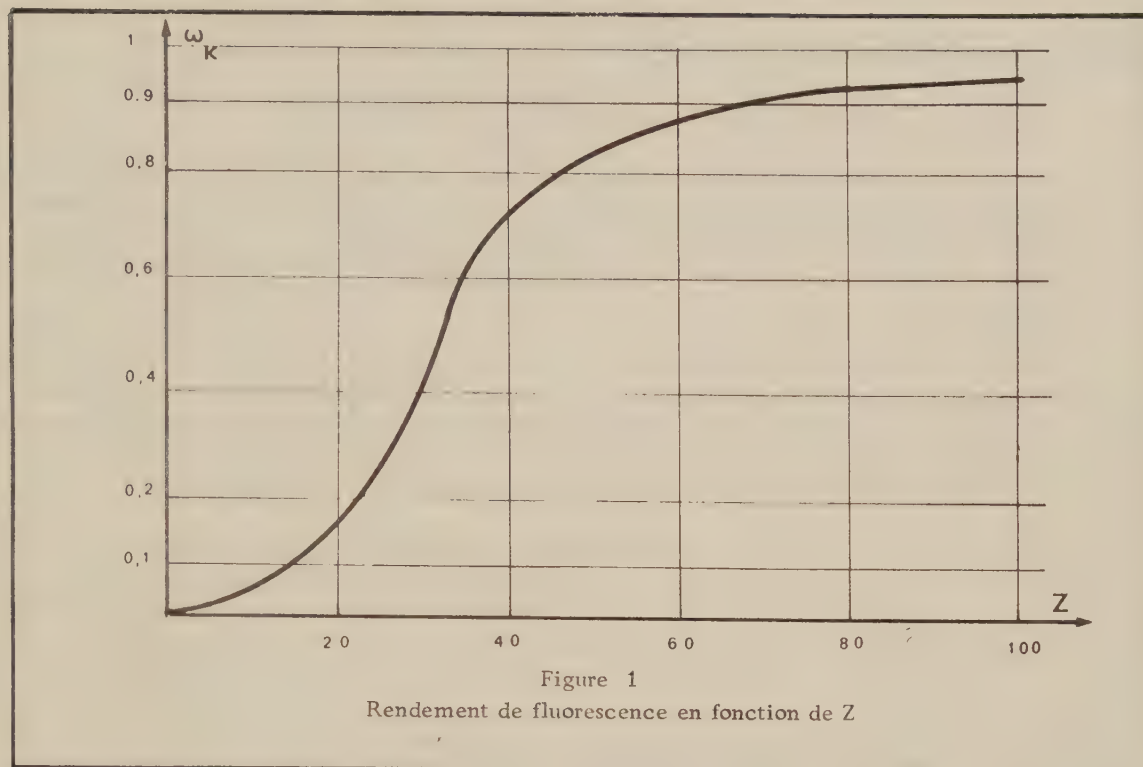
- Le rendement de fluorescence

Lors du retour de l'atome à l'état d'équilibre, la transition peut être radiative avec émission d'un photon d'énergie donnée mais il existe un processus concurrent donnant lieu à une transition non radiative. Dans ce mode de transition électronique, mis en évidence par AUGER dans lequel l'atome émet un ou plusieurs électrons provenant des couches plus externes, l'énergie cinétique de l'électron émis étant fournie par le saut d'un autre électron entre les deux niveaux considérés ; ce phénomène de conversion interne est appelé effet AUGER. Dans ce cas l'énergie de transition étant absorbée par l'éjection de l'électron émis, il n'y a pas d'émission X et la transition est dite non radiative.

Ces phénomènes amènent à définir un rendement de fluorescence ω_q qui est le rapport du nombre total de photons émis correspondant à un niveau initial donné n_{qi} , au nombre total n_q d'atome ayant été excité à ce niveau.

Ce rendement est fonction du nombre atomique Z de l'élément excité et obéit à la relation suivante :

$$\omega_q = \frac{n_{qi}}{n_q} = \frac{\delta Z^4}{\zeta + Z^4} \quad (4) \quad (\text{voir fig. 1})$$



2122. Effets d'absorption par la matière

L'intensité I_0 d'une raie X diminue lorsqu'elle traverse de la matière par absorption photoélectrique et par diffusion en obéissant à la relation suivante :

$$I = I_0 \exp(-\mu \cdot x) = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \rho \cdot x\right) \quad (5)$$

Le coefficient d'absorption linéaire μ est lié à la nature de l'écran et à l'énergie du rayonnement incident. Le coefficient d'absorption massique μ^* varie en fonction du numéro atomique de l'élément constituant l'écran et de la longueur d'onde du rayonnement considéré selon la relation empirique :

$$\mu^* = \frac{\mu}{\rho} = C \cdot Z^m \cdot \lambda^n \quad (6)$$

C , m et n sont des coefficients constants dans un intervalle séparant deux discontinuités d'absorption. Lorsque pour un rayonnement d'énergie donnée le numéro atomique de la cible varie, ou lorsque pour un élément donné l'énergie du rayonnement devient supérieure ou inférieure à celle correspondant à la discontinuité d'absorption, le coefficient d'absorption varie brusquement. Lorsque l'écran est composé de deux éléments A et B dans les proportions n_1 et n_2 (avec $n_1 + n_2 = 1$), le coefficient d'absorption massique total est :

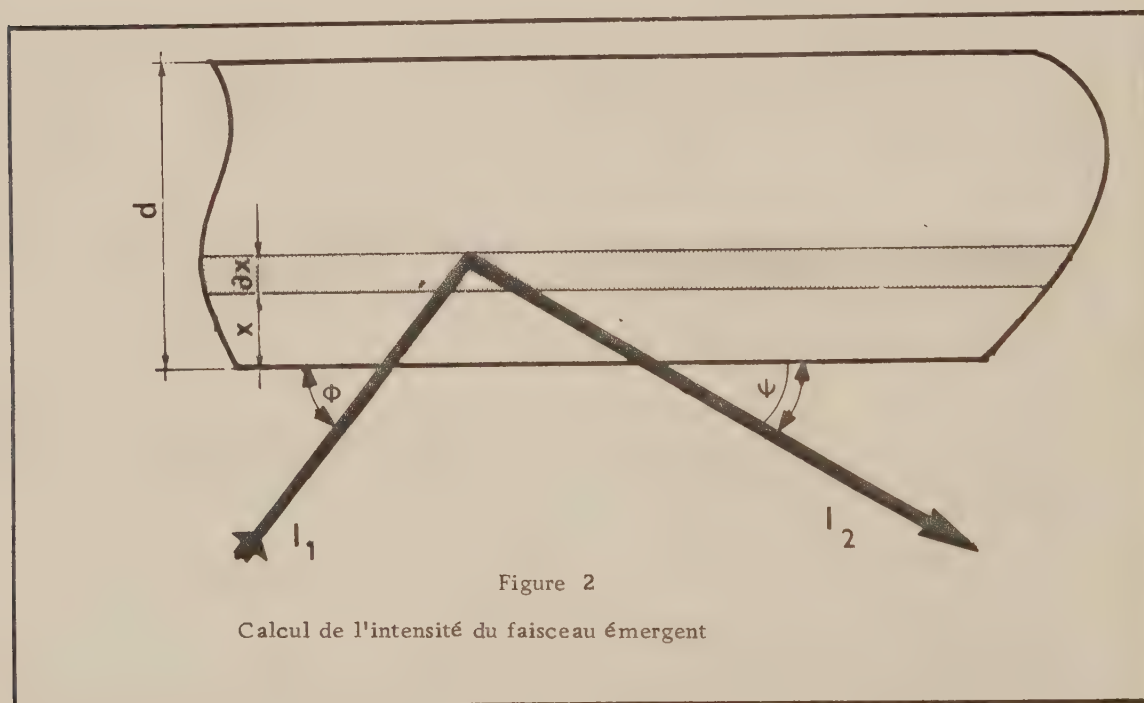
$$\mu_T^* = n_1 \cdot \mu_A^* + n_2 \cdot \mu_B^* \quad (7)$$

213. Application à l'analyse quantitative

2131. Intensité émergente du rayonnement de fluorescence

En tenant compte des considérations précédentes, la relation donnant l'intensité émergente du rayonnement de fluorescence, d'un élément contenu dans un échantillon plan, de composition déterminée, excité dans des conditions définies, a été étudiée par de nombreux auteurs parmi lesquels : SHERMAN (25), BLOKHIN (10), SPIELBERG (27), GUINIER (13).

Dans le cas envisagé, qui est pratiquement celui de la plupart des dosages par fluorescence X, la source d'émission du rayonnement excitateur et le détecteur du rayonnement excité sont du même côté de l'échantillon (voir figure 2).



En considérant un faisceau de rayons X de fréquence ν_0 , d'intensité I_1 , frappant une cible composée des éléments A et B de surface S sous l'incidence ϕ , le rayonnement primaire excite les atomes de A et de B, de masses atomiques respectivement égales à A_A et A_B .

BLOKHIN a montré que :

$$I_A = \frac{I_2}{4\pi} \omega_{KA} \frac{r_{KA}-1}{r_{KA}} \frac{\lambda_0}{\lambda_K} \frac{\mu_{OA}^* \sin \psi}{\mu_{OA}^* \sin \psi + \mu_{AA}^* \sin \phi} \cdot S \left[1 - \exp - (\mu_{OA}^* \sin \psi + \mu_{AA}^* \sin \phi) d \right]$$

Si d est suffisamment grand pour que la totalité des X soit absorbée dans la cible, et dans le cas d'un montage dit de Mellish ($\sin \Phi = \sin \Psi = 1$), l'expression devient :

$$I_A = \frac{I_0}{4\pi} \frac{\omega_{K\lambda}}{r_{KA}} \frac{r_{KA} - 1}{\lambda_K} \frac{\lambda_0}{\mu_{OA}^* + \mu_{AA}^*} S$$

Cette relation montre qu'en première approximation le signal I_A est proportionnel à la concentration de A dans la cible.

2132. Effet de matrice

En réalité, l'intensité d'une raie de fluorescence d'un élément donné émise à la surface d'un échantillon, si elle est fonction de sa concentration est également influencée par de nombreux facteurs. L'effet global observé est connu sous le nom d'effet de matrice.

Les facteurs intervenant dans ce phénomène sont de différente nature, ils concernent :

- les effets d'absorption du rayonnement excitateur et du ou des rayonnements excités (effet d'absorption)
- l'excitation secondaire des raies caractéristiques des éléments à doser par les raies émises par des éléments plus lourds contenus dans l'échantillon (effet de renforcement)
- la répartition de l'élément à doser (effet de granulométrie)
- l'épaisseur de l'échantillon lorsque celle-ci est inférieure à "l'épaisseur limite" qu'on désigne encore sous le nom d'épaisseur de saturation. Cette grandeur est définie comme celle pour laquelle la variation d'épaisseur de l'échantillon n'influe plus sur l'intensité du signal de façon mesurable. Cette valeur sera désignée par la suite par l'expression d'épaisseur sensible qui reflète mieux la notion considérée
- les effets de second ordre divers, effets de liaisons chimiques, états de surface, etc...

3. APPAREILLAGE

31 - RAPPEL DE PRINCIPE DES ANALYSEURS A SOURCES ISOTOPIQUES

311. Principe général

Dans les analyseurs à sources isotopiques le rayonnement d'excitation de la fluorescence des éléments à doser est émis par une source constituée d'un élément radio-actif. Selon le cas de ce radioélément peut être émetteur α , β , γ ou X.

Le procédé dans son principe général est donc similaire au procédé habituel, cependant étant donné les caractéristiques des sources isotopiques (flux de photons disponibles, dimensions, stabilité) la conception de l'appareil notamment en ce qui concerne la géométrie et la chaîne électronique, va être profondément modifiée. Ces caractéristiques de source doivent être examinées préalablement à la description d'un ensemble de mesures basé sur leur utilisation.

312. Les sources isotopiques

L'excitation du rayonnement de fluorescence peut être effectuée au moyen de sources de rayonnement de différentes nature, chacun présentant avantages et inconvénients. Elles ont été étudiées pour cette application par de nombreux auteurs (41 à 48). On distingue :

- l'excitation par rayonnement β . Ce mode d'excitation a l'avantage de présenter un rendement élevé pour une activité nominale donnée de la source et de provoquer un rayonnement retrodiffusé facile à éliminer, car dans la plupart des cas le filtre et la fenêtre du compteur sont suffisants pour absorber la totalité du β retrodiffusé. Par contre, l'excitation β n'intéresse qu'une épaisseur très faible de l'échantillon et crée un fond continu (rayonnement de freinage) élevant notablement le bruit de fond.
- l'excitation α a l'avantage de provoquer une fluorescence exempte de rayonnement de freinage et de rayonnement retrodiffusé, cependant le rendement diminuant en fonction du numéro atomique, il devient insuffisant pour les éléments à doser considérés ($Z > 19$). Par ailleurs, la profondeur de pénétration dans l'échantillon est très faible.
- l'excitation X ou γ permet d'exciter la fluorescence de l'élément à doser sans provoquer de rayonnement de freinage et sur des épaisseurs d'échantillon supérieures à celles obtenues pour les autres types de rayonnement. Par contre, il convient de choisir la source avec soins afin d'éviter que le rayonnement primaire retrodiffusé par l'échantillon interfère avec la raie de dosage.

3121. Sources X ou γ

On distingue :

Les sources de capture K constituées de radioéléments dont la désintégration s'accompagne de la capture d'un électron de la couche K par le noyau. Cette capture est accompagnée de l'émission d'un photon X dont l'énergie correspond au rayonnement K de l'élément de numéro atomique immédiatement inférieur.

Les sources autoexcitées (A) composées de radioéléments émetteurs α . Ces particules α excitent la fluorescence X du radioélément.

Les sources de rayonnement de freinage (F) sont composées d'un radioélément émetteur β mélangé à une cible convenable. Ces sources émettent un fond continu auquel peut se superposer le rayonnement X K_{α} de la cible si celle-ci est convenablement choisie.

Les sources secondaires (S) sont composées d'un émetteur α , β , X ou γ excitant la fluorescence d'une cible extérieure à la source. C'est le rayonnement émis par cette cible qui est utilisé.

Les sources de rayonnement γ mou composées de radioéléments émettant une raie γ d'énergie inférieure à 150 KeV.

En ce qui concerne les sources de rayonnement de freinage et les sources secondaire, toutes les combinaisons de cibles sont possibles.

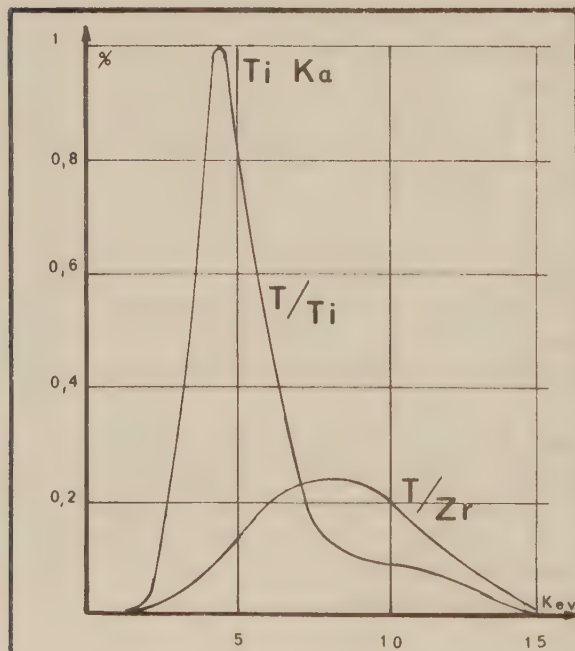


Figure 3
Sources de Tritium

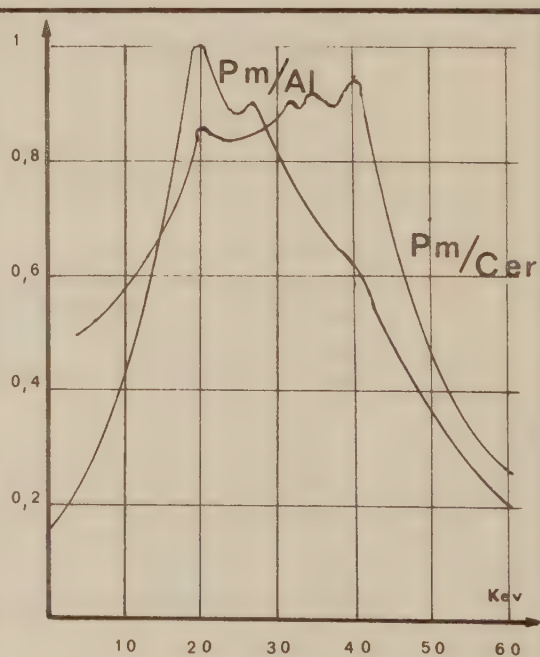


Figure 4
Sources de 147 Prometheum

TABLEAU 1
SOURCES DISPONIBLES ET DOMAINE D'UTILISATION
(Fig. 3 et 4)

Sources	Raies émises Energie en KeV		Période en année	Rendement en X par rapport activité nominale	Type de source	Domaine d'application	
	Y	X				pour l'exci- tation des raies K	pour l'exci- tation des raies L
Sources à rayonnement de freinage							
T/Ti	4 à 8		12,26	$1,3.10^{-4}$	F	Ca à V	Zr à Sm
T/Zr	5 à 9		12,26	$4,2.10^{-5}$	F	Ca à Cu	Zr à Tb
$^{147}\text{Pm}/\text{Al}$	12 à 45		2,6	$3,5.10^{-3}$	F	Fe à Ba	Ba à Cf
$^{85}\text{Kr}/\text{C}$	25 à 80		10,6	10^{-2}	F	Se à Pt	Rh à Cf
$^{90}\text{Sr}/\text{Al}$	60 à 150		28	6.10^{-2}	F	Sb à U	
Sources X ou Y							
^{55}Fe	5,89		2,7	1	K	Ca à V	Zr à Sm
^{210}Pb	11	47	22	4.10^{-2}		Co à Ga Rb à Sm	I à Lu Th à Cf
^{238}Pu	12 - 17		86		A	Ca à Sr	Ba à Po
^{109}Cd	22		1,24	1	K	Fe à Mo	Lu à U
^{125}I	27 - 35		0,165	1	K	Bi à I	Os à Cf
^{241}Am		26 et 60	458	36.10^{-2}		Sb à Tm	
^{170}Tm		84	0,35	3.10^{-2}		Ba à Hg	
^{153}Gd		97 - 103	0,665			Gd à Fr	
^{57}Co		122 - 136	0,74	1		Yb à Cf	

3122. Comparaison des sources et des tubes générateurs de rayons X

31221. Intensité des raies émises

Les sources donnent des raies d'intensité beaucoup plus faibles que les tubes générateurs. Il est possible d'évaluer l'intensité émise par un tube générateur en considérant les différents paramètres.

Afin de comparer les ordres de grandeur des flux émis par les sources et par ces tubes, nous avons déterminé la valeur de ceux-ci à partir des relations générales établies par FILOSOFO, qui permettent de déterminer la fraction de rayons X émise sous l'effet d'un flux d'électrons.

En posant ω_K rendement de fluorescence (voir équ. 4) et σ_K section efficace d'excitation de la couche K, cet auteur, partant des données de la littérature, établit que :

$$\epsilon_K = 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot \omega_K \cdot Z^{-4} \left(\frac{E_{mc}}{E_{max}} \right)^2 (E_{max}^2 - W_K^2) \quad (10)$$

avec E_{mc} = moment d'ordre 2 de la répartition spectrale des électrons.

Dans le cas d'électrons monocinétiques accélérés par une tension optimale $V = 3 V_K$

$$\epsilon_K = 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot \omega_K \cdot Z^{-4} \cdot 8V_K^2 = 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot \omega_K \cdot Z^{-4} \cdot V_K^2$$

La fraction correspondant au rayonnement de freinage d'énergie supérieure à W_K peut être donnée par la relation empirique (11)

$$\epsilon_F = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot 3 V_K \cdot 0,8 = 2,64 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V_K \quad (11)$$

soit un rendement total de :

$$\epsilon_T = 2,64 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V_K + 12 \cdot 10^{-6} \cdot \omega_K \cdot Z^{-4} \cdot V_K^2$$

A titre d'exemple nous avons comparé les activités obtenues pour une anticathode théorique de Manganèse et une anticathode de Tungstène utilisées dans un générateur de grande puissance (3 KW) avec des sources donnant des rayonnements X d'énergie équivalente.

L'activité des sources est limitée pour différentes raisons :

- Activité spécifique et autoabsorption

L'activité spécifique maximale Q possible exprimée en curie par gramme est égale à :

$$Q = \frac{\Lambda \cdot N}{T \cdot A \cdot 3,7 \cdot 10^{10}} \quad (12)$$

Par ailleurs, l'autoabsorption dans la source n'est pas négligeable étant donné la faible énergie des rayonnements. L'activité émergente effective sera égale à :

$$q = \frac{S \cdot Q}{2 \mu} = \frac{S \cdot \Lambda \cdot N}{2 \mu \cdot T \cdot A \cdot 3,7 \cdot 10^{10}} \quad (13)$$

ce qui correspond à :

$$\begin{array}{ll} 200 \text{ mCi/cm}^2 & \text{pour l'Americium 241} \\ 10 \text{ Ci/cm}^2 & \text{pour le Fer 55} \end{array}$$

Pour des raisons de géométrie de détecteur il est difficile d'utiliser des sources de surface très supérieure qui occulteraient alors la fenêtre de façon inacceptable. Ces valeurs représentent donc les activités maximales techniquement utilisables.

- Sécurité

Des sources ne peuvent dépasser des activités de cet ordre pour les radioéléments considérés en raison des risques d'irradiation permanente et de contamination, compte tenu de la radiotoxicité des isotopes.

- Prix

Certains radioéléments produits à l'accélérateur comme le ^{55}Fe sont extrêmement coûteux et les activités commercialement offertes ne dépassent pas 10 mCi. Dans ces conditions, pour l'exemple que nous avons donné, le rapport des activités à la surface des émetteurs sont respectivement égaux à :

$7 \cdot 10^6$ pour la comparaison Mn - ^{55}Fe

$4 \cdot 10^4$ pour la comparaison W - ^{241}Am

Ces niveaux très faibles conditionnent toute la technologie de l'utilisation de sources comme moyens d'excitation.

Cependant, les sources présentent des avantages indiscutables, en particulier leur grande stabilité d'émission.

En effet, les ensembles conventionnels les mieux stabilisés actuellement permettent d'obtenir une constance de faisceau de l'ordre de 0,3 %. Dans le cas d'une source radio-active la constance du faisceau émis est subordonnée à deux paramètres : la décroissance radio-active et l'erreur statistique de désintégration.

En ce qui concerne le premier paramètre, la loi de décroissance est parfaitement connue, les périodes sont déterminées avec une grande précision (de l'ordre de 10^{-4}) et il est possible d'en tenir compte dans les résultats.

L'erreur statistique sur le nombre de désintégrations est égale à :

$$k_a I^{-1/2}$$

L'erreur pour une source de 1 mCi utilisée durant 100 secondes sera de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-5}$; l'erreur totale de constance de faisceau sera donc de l'ordre de 10^{-4} .

En outre, les sources sont de très petites dimensions ($0,5$ à 1 cm^2) ce qui permet de les insérer dans des montages compacts, elles n'exigent aucune alimentation et aucune servitude.

313. Détection et sélection

Etant donné les très faibles niveaux obtenus au moyen des sources, il n'est pas possible d'utiliser une méthode de sélection dispersive, en effet les rendements de tels ensembles sont très bas (de l'ordre de 10^{-4}).

Il est donc nécessaire d'utiliser une géométrie compacte et par conséquent d'effectuer la sélection au moyen d'une méthode électronique, la sélection d'amplitude.

Le détecteur transforme les rayonnements en signaux d'amplitude proportionnelle à l'énergie. Le sélecteur d'amplitude discrimine les signaux et n'admet que ceux dont l'amplitude est comprise entre deux valeurs prédéterminées. La résolution de ce procédé est essentiellement fonction du pouvoir de résolution des détecteurs.

Actuellement trois types de détecteurs peuvent être utilisés, la variation de leur pouvoir de résolution est indiquée figure 5 :

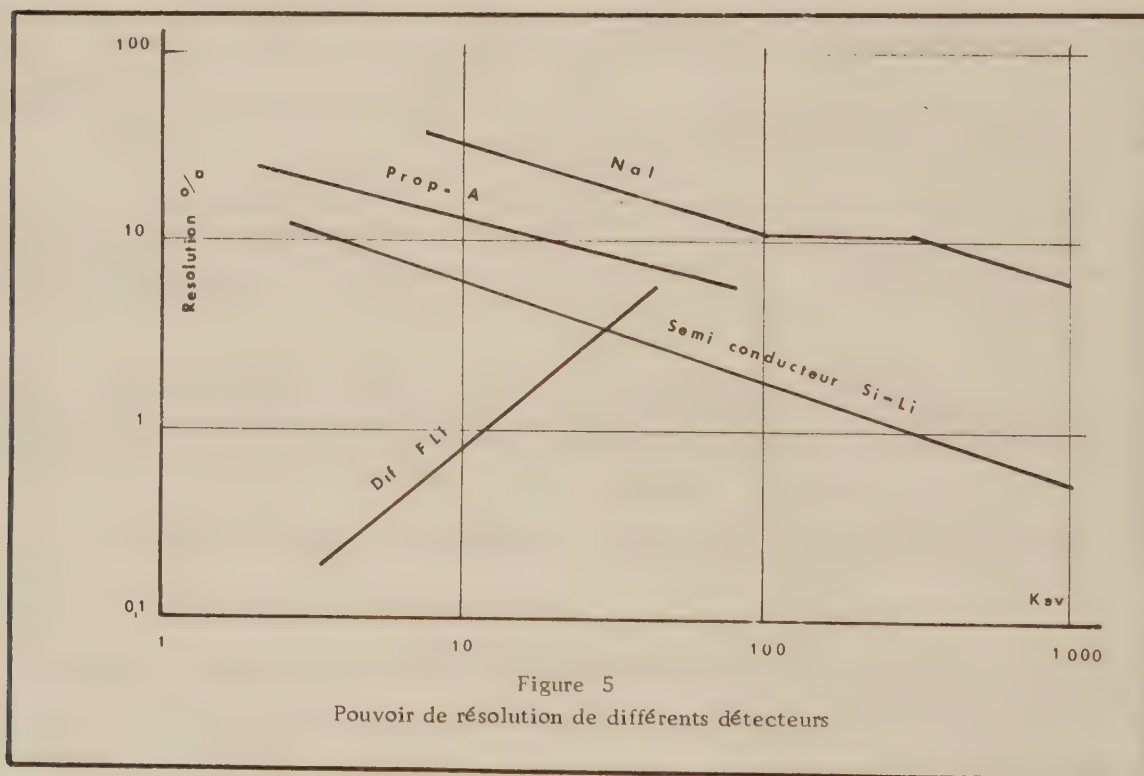


Figure 5

Pouvoir de résolution de différents détecteurs

- Les détecteurs semi-conducteurs qui présentent le meilleur pouvoir séparateur. Les éléments standards ont un pouvoir de résolution de 0,3 KeV pour la raie Ca K_α permettant d'isoler celle-ci de K K_α et Sc K_α . Malheureusement, ces détecteurs coûteux n'existent qu'en petites dimensions et nécessitent le maintien à très basse température (-195°C) ce qui exclut leur utilisation industrielle.

- Les compteurs proportionnels (voir référence 50-51). Des essais sur des compteurs à remplissage Kr-CH_4 ont donné des résultats décevants, pouvoir séparateur à peine meilleur que les détecteurs à scintillation et rendement déplorable. Par contre, les compteurs A-CH_4 donnent des résultats satisfaisants jusqu'à Sn K_α .
- Les détecteurs à scintillation dont le pouvoir de résolution est médiocre mais qui sont seuls utilisables pour des énergies supérieures à 40 KeV.

Selon les éléments à analyser, le choix peut donc se porter soit sur les compteurs proportionnels, soit sur les compteurs à scintillation, la zone de recouvrement se situant entre 20 et 30 KeV. Cependant le pouvoir de résolution de ces détecteurs qui conditionne la résolution générale de la méthode, ne permet pas une bonne sélectivité pour des éléments voisins.

Pour cette raison, le sélecteur est complété par l'utilisation de filtres équilibrés qui assure une sélectivité convenable.

314. Géométrie de mesure

Dans ce type d'appareil la géométrie de mesure est très compacte afin de détecter le maximum de photons X. Une disposition couramment utilisée est celle présentée figure 6, référence (22).

Cette disposition a cependant l'inconvénient d'accroître le rayonnement retrodiffusé, or, étant donné la faible sélectivité de l'ensemble, l'accroissement du bruit de fond peut être important. Il est par conséquent important d'étudier attentivement la géométrie et la nature des matériaux utilisés pour le montage.

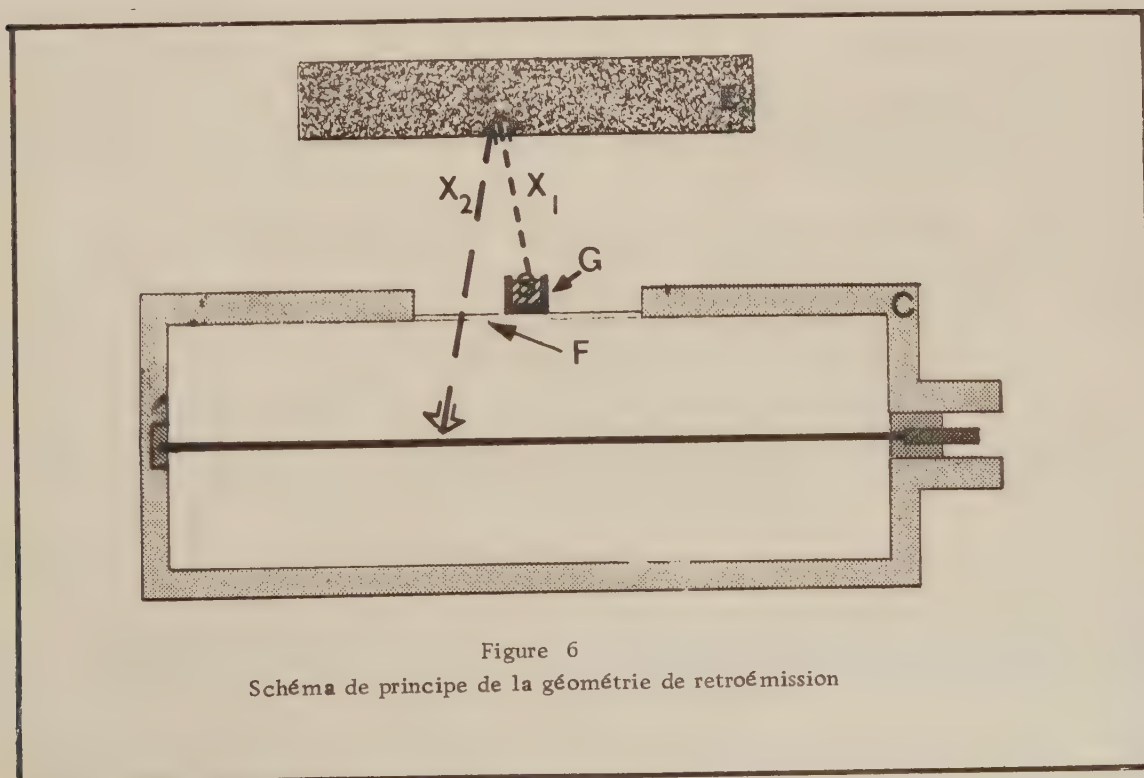


Figure 6

Schéma de principe de la géométrie de retroémission

32 - ETUDE ET REALISATION D'UN APPAREIL ANALYSEUR

Un appareil à destination industrielle doit répondre à trois critères pour être satisfaisant : performances suffisantes, robustesse, facilité d'utilisation. Ce sont ces impératifs qui ont guidé la conception de l'appareil analyseur que nous avons conçu et réalisé.

En ce qui concerne les performances, outre une qualité suffisante de l'électronique, il est nécessaire d'améliorer, dans toute la mesure du possible, le rapport signal sur bruit. Pour ces raisons, nos efforts ont particulièrement porté sur l'analyse des causes du bruit de fond et sa diminution par une étude judicieuse de la géométrie et des filtres équilibrés pour parfaire la sélection.

321. Le bruit de fond

3211. Origine

Dans ce type d'appareil, le bruit de fond a des origines diverses. Il provient :

- de la chaîne électronique et des détecteurs, cependant un choix judicieux des composants et leur utilisation rationnelle peut l'amener à des valeurs très basses
- du rayonnement provenant de l'appareillage, celui-ci provenant du rayonnement d'excitation retrodiffusé par le montage ou de la fluorescence des matériaux le constituant. L'étude de la géométrie et le choix judicieux des matériaux doit pouvoir le ramener aux valeurs minimales
- du rayonnement provenant de l'échantillon et des filtres comprenant donc le rayonnement retrodiffusé par l'échantillon, le rayonnement de fluorescence des éléments interférents et le rayonnement de fluorescence des filtres.

Nous nous sommes efforcés dans la conception de l'appareil de minimiser ces différentes origines du bruit de fond analytique ou "blanc".

3212. Influence du bruit de fond sur les performances

En analyse, il est nécessaire de considérer le bruit de fond non en unités de comptage mais en unités de concentration qui correspondent à la grandeur que l'on veut atteindre. Il est par conséquent nécessaire de rapporter les mesures obtenues par comptage à la sensibilité.

On appelle sensibilité de la mesure la pente de la tangente à la courbe de dosage à la concentration considérée.

$$S = \frac{d N}{d C}$$

A partir de considérations sur les statistiques de mesure, L.A. CURRIE (4) a défini un certain nombre de grandeurs caractéristiques des performances.

3213. Niveau critique

On appelle niveau critique L_c , le nombre de coups au-dessous duquel on est sûr, avec la probabilité $P_r(k_a, \sigma)$, que le produit recherché ne se trouve pas dans l'échantillon :

$$L_c = \sqrt{2} k_a \sqrt{N_B} \quad (14)$$

ce qui correspond à une concentration critique :

$$C_c = \frac{\sqrt{2} k_a \sqrt{N_B} dC}{dN} = \frac{L_c}{S}$$

k_a est le nombre d'écarts types que l'on considère

N_B est le nombre d'impulsions comptées en l'absence de l'élément à doser dans un échantillon de même matrice.

3214. Niveau de détection

On appelle niveau de détection L_D le nombre de coups au-dessus duquel on peut être certain avec la probabilité $P_r(k, \sigma)$ que le produit recherché se trouve dans l'échantillon.

$$L_D = k_a^2 + 2\sqrt{2} k_a \sqrt{N_B} \quad (15)$$

$$C_D = \frac{(k_a^2 + 2\sqrt{2} k_a \sqrt{N_B}) dC}{dN}$$

3215. Seuil de mesure

On appelle seuil de mesure L_Q la valeur minimale du nombre de coups pour que la précision de la mesure soit égale à une valeur déterminée.

$$L_Q = \frac{1}{2\epsilon^2} \left[1 + (1 + 8 N_B \epsilon^2)^{1/2} \right] \quad (16)$$

$$C_Q = \frac{\frac{1}{2\epsilon^2} \left[1 + (1 + 8 N_B \epsilon^2)^{1/2} \right] dC}{dN}$$

Nous avons développé ces considérations au chapitre concernant l'utilisation des filtres afin de tenir compte des conditions particulières correspondant à leur utilisation.

322. La géométrie d'excitation et de détection

On a vu que dans le cas d'excitation au moyen de sources radio-actives, il était nécessaire d'adopter la géométrie la plus compacte possible. La disposition idéale étant le montage en retroémission (montage de MELLISH), nous avons

effectué l'étude des différents paramètres selon ces dispositions afin de réduire au maximum le bruit de fond provenant du rayonnement retrodiffusé par le montage dont l'influence sur les performances est primordiale et d'améliorer le rapport signal sur bruit.

3221. Etude de la position relative de la source du détecteur et de l'échantillon

a. Etude théorique

Nous avons évalué par le calcul le rendement géométrique en fonction de la position de la source par rapport à la fenêtre de la tête de mesure. Supposons une fenêtre circulaire, soit :

r : le rayon de la fenêtre

j : la distance de la source supposée ponctuelle au centre de la fenêtre

H : la distance de l'échantillon à la fenêtre (voir figures 7 et 8)

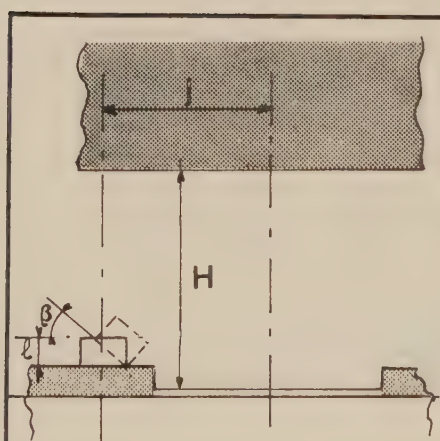


Figure 7
Etude des positions relatives

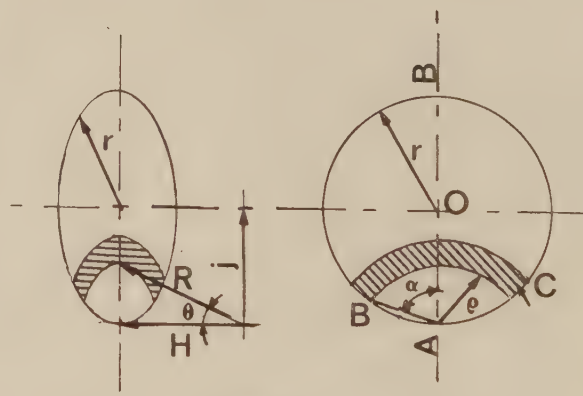


Figure 8
Calcul de l'influence de l'excentration

En découpant la fenêtre en bandes concentriques définies par des cercles centrés sur A :

$$BC = 2 \rho d$$

$$\rho = 2.r.\cos\alpha$$

$$d\rho = 2.r.\sin\alpha.d\alpha$$

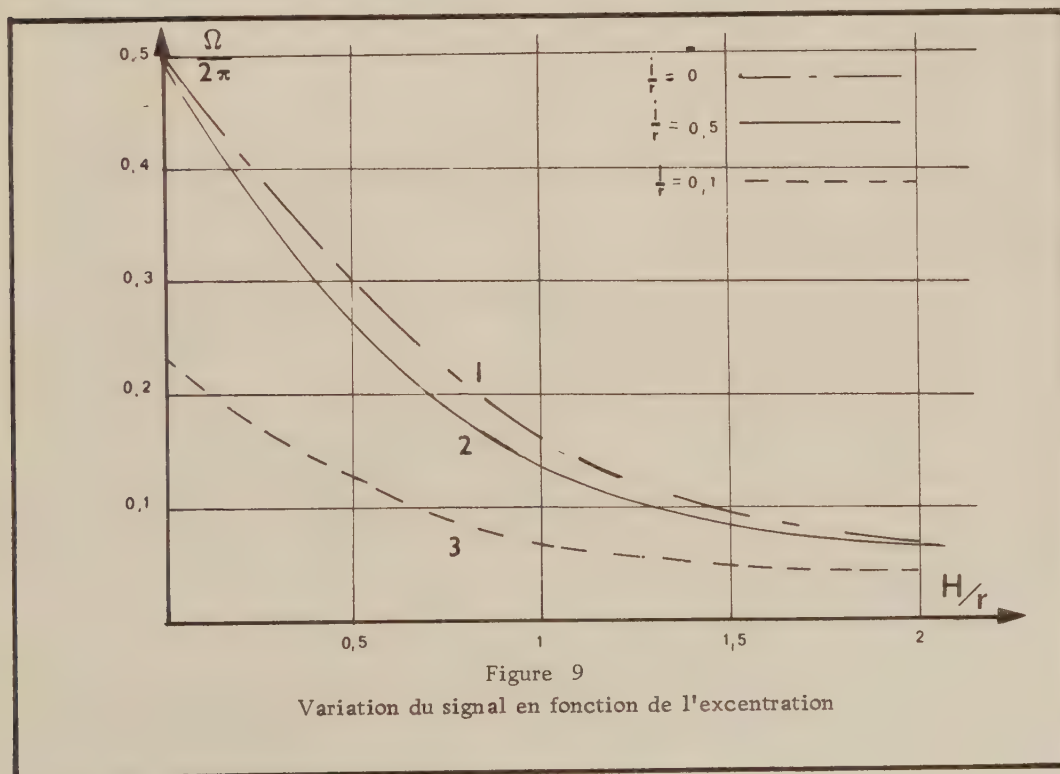
$$ds = 2.\rho.d(-2r\sin\alpha.d\alpha)$$

$$\cos \Theta = \frac{H}{R}$$

$$\Omega = 2 \int_0^{\pi/2} \frac{4r^2 a \cdot \sin 2a}{d^2 \left(1 + \frac{4r^2}{H^2} \cos^2 a\right)^{3/2}} da$$

$$\Omega = \frac{\pi}{2} \frac{4}{\sqrt{1 + \frac{4r^2}{H^2} \cos^2 a}} - \int_0^{\pi/2} \frac{4 da}{\sqrt{1 + \frac{4r^2}{H^2} \cos^2 a}} \quad (17)$$

L'intégrale S est à rapprocher des intégrales de LEGENDRE calculables dans certaines conditions et dont les valeurs sont données dans des tables. Les résultats en fonction du rapport $\frac{H}{r}$ sont donnés pour certaines valeurs du rapport $\frac{j}{r}$ (figure 9). Pour connaître les valeurs intermédiaires, il est possible de déterminer le rendement géométrique par le calcul pour différentes positions, les taux de comptage étant proportionnels. Si H est la distance de l'échantillon à la fenêtre du compteur et r le rayon de cette fenêtre, le calcul vérifie l'expérience à mieux que 15 % près pour $0,25 > \frac{H}{r} > 1$.



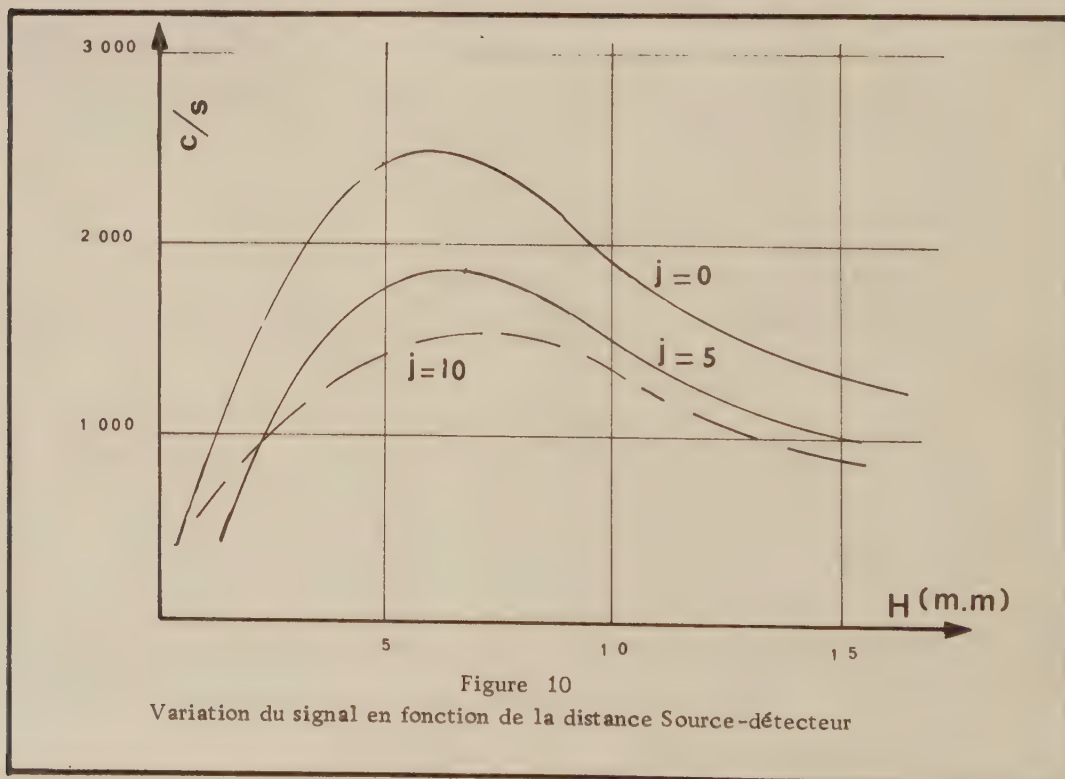
b. Vérification expérimentale

Source centrée

Pour une source et un compteur déterminés (^{238}Pu et compteur proportionnel A, CH_4 par exemple), nous avons considéré quatre paramètres (figure 7) :

- H : distance de la source à l'échantillon
- l : distance de la source à la fenêtre du détecteur
- j : distance entre les axes de la fenêtre et de la source
- $\hat{\theta}$: inclinaison de la source

Pour une source centrée sur la fenêtre ($j = 0$), nos essais ont montré que la valeur optimale de l est 0 (source posée sur la fenêtre) et que la distance H doit être comprise entre 3 et 7 mm (figure 10). Les résultats sont équivalents pour les deux types de compteurs étudiés. On constate par ailleurs que le maximum de la courbe est assez plat et qu'une erreur de positionnement vertical influe, pour les distances considérées, assez peu sur le résultat, l'erreur sur le comptage est de l'ordre de 1,5 % pour une erreur de positionnement de l'ordre de 1 mm.



Source excentrée

Pour une source excentrée, nous avons étudié le cas de la source tangente au bord du détecteur ($x = 37$ mm) ($l = 8$ mm). La distance H peut alors être comprise entre 5 et 15 mm. La valeur optimale de H est 11 mm.

Les taux de comptage obtenus avec la source excentrée sont de l'ordre de 0,4 fois ceux obtenus avec la source centrée. Ces résultats confirment ceux de l'étude théorique préalable (§ a).

L'étude de l'influence de $\hat{\beta}$ montre que le signal est maximum et le bruit de fond minimum pour $\hat{\beta} = 0$. Il n'y a donc aucun avantage à incliner la source.

3222. Détermination des dimensions de la fenêtre

a. Contribution d'un échantillon élémentaire au signal

Pour une disposition excentrée de la source, nous avons examiné la contribution d'un échantillon au signal en déplaçant un fil métallique (cuivré et étain) perpendiculairement à l'axe de symétrie du montage selon la disposition donnée figure 11.

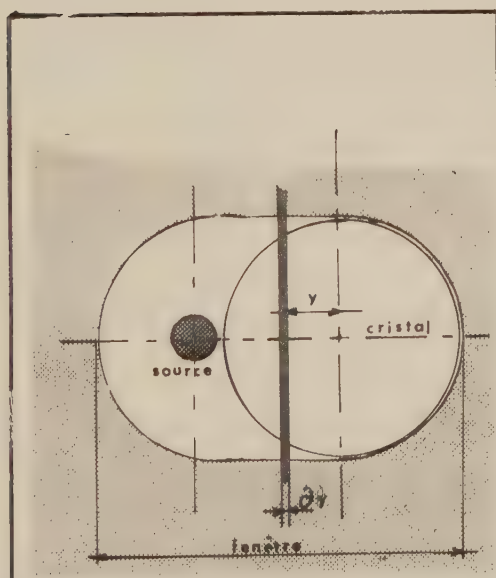


Figure 11
Détermination expérimentale de la
largeur de fenêtre

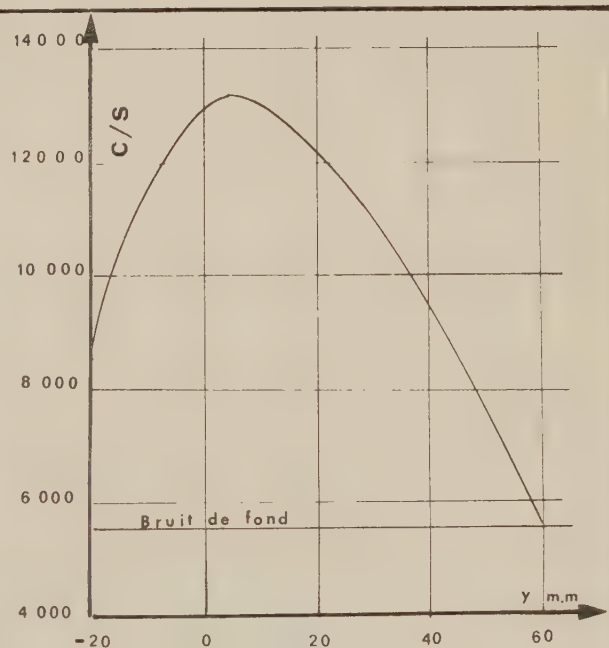
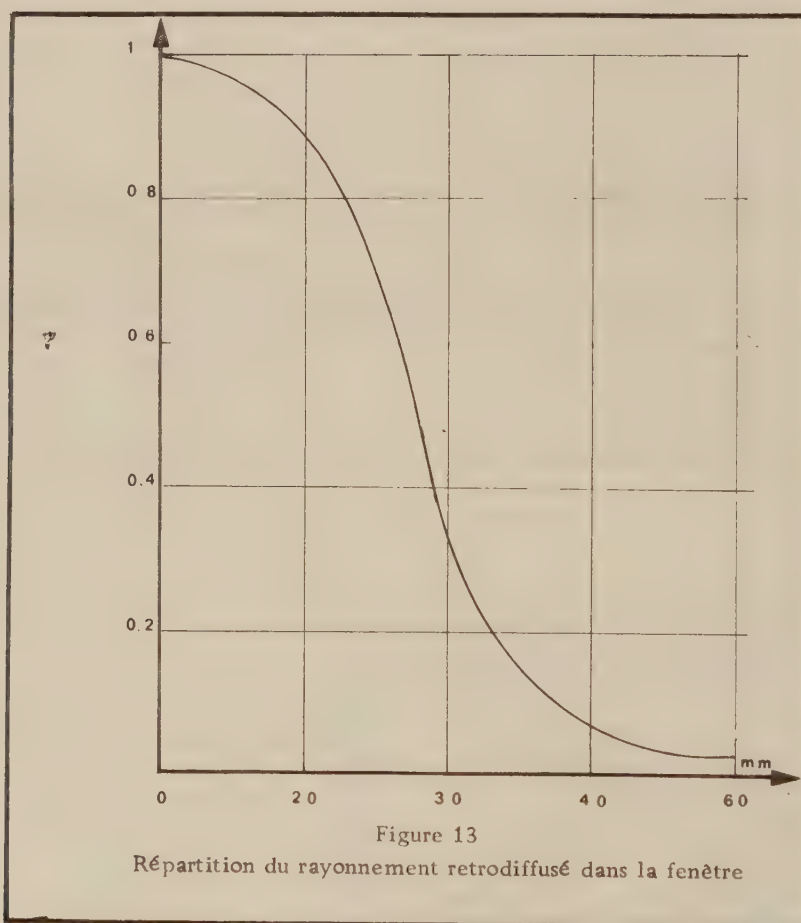


Figure 12
Répartition du signal dans la fenêtre

Le fil représente un élément d'échantillon de largeur dy . L'intégrale sous la courbe figure 12, qui donne l'allure du phénomène,

correspond au signal obtenu avec un échantillon plan. Si l'on limite la dimension de la fenêtre, le signal correspondra à l'aire comprise entre les abscisses extrêmes. Pratiquement, la dimension de la fenêtre que nous avons adoptée correspond à une valeur du signal égale à 90 % de celle obtenue pour un échantillon infini. Dans ces conditions, le diamètre de la partie utile de l'échantillon est de l'ordre de 60 mm. La zone correspondant à la contribution maximale est située sensiblement au-dessus du point de contact de la source et du détecteur.

b. Variation du bruit de fond en fonction des dimensions de la fenêtre



La courbe de la figure 13 nous permet de mettre en évidence la variation du bruit de fond dû au retrodiffusé en fonction du diamètre de la fenêtre de la tête. A partir d'un diamètre d'environ 60 mm, la diminution du bruit de fond n'est plus sensible. Nous avons donc adopté cette valeur qui correspond également à celle donnant le signal maximum pour un détecteur dont la fenêtre a un diamètre de 50 mm. D'autre part, le bruit de fond reste sensiblement constant, toutes les conditions étant égales par ailleurs, lorsque la distance de la fenêtre de la tête à celle du détecteur varie dans les limites assignées (3 à 25 mm).

3223. Conclusion sur la géométrie adoptée

Nos essais ont montré que la disposition avec source centrée permettait d'obtenir les plus forts taux de comptage, mais ceux-ci étaient alors plus sensibles à la position de l'échantillon. En éloignant la source de la fenêtre, nous retrouvons pratiquement les taux de comptage donnés par la source excentrée. Cependant, la latitude sur la position de l'échantillon, qui est un facteur important de la reproductibilité des mesures, est faible. La disposition excentrée facilite la construction de l'appareil, la protection contre les rayonnements, la manoeuvre des filtres et l'interchangeabilité des sources. Mais la perte importante de la valeur du signal dans cette disposition, sans modification notable du bruit de fond, a fait rejeter cette solution au profit de la source centrée.

La dimension adoptée pour la fenêtre est de 60 mm, la distance source échantillon 7 mm, ces conditions assurant pratiquement le meilleur rapport signal sur bruit.

323. Détermination des matériaux utilisables dans les parties irradiées

Pour minimiser la valeur du bruit de fond, le choix des matériaux constituant la partie de l'appareil directement visible du détecteur est important et nous avons effectué un examen approfondi.

3221. Considérations théoriques

L'intensité I du rayonnement retrodiffusé est fonction des coefficients d'absorption et de diffusion des éléments et obéit à la relation :

$$I = k \bar{I}_0 \left(\frac{\sigma_c + \sigma_{coh}}{\mu_o^* + \mu_{oR}^*} \right) \left\{ 1 - \exp \left[- (\mu_o^* + \mu_{oR}^*) P \right] \right\} \quad (18)$$

pour une masse superficielle supérieure à la masse superficielle sensible

$$I = k \bar{I}_0 \left(\frac{\sigma_c + \sigma_{coh}}{\mu_o^* + \mu_{oR}^*} \right) \quad (19)$$

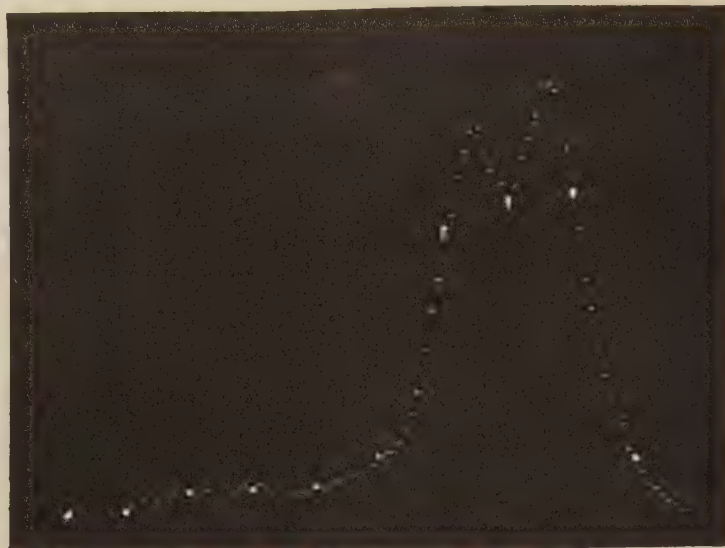
$$\mu_o^* + \mu_{oR}^* = \Sigma \sigma + \Sigma \tau = aZ + bZ^5 \quad (\text{Réf. 6})$$

avec $b = k_1 R^{7/2} E^{-7/2}$ et $a = k_2 E^{-1/2}$

$\sigma = \sigma_c + \sigma_{coh}$ coefficient de diffusion massique varie comme $E^{-1/2} Z$

Il sera donc d'autant plus faible que le numéro atomique de l'élément retrodiffusant sera plus élevé et variera sensiblement comme :

$$\frac{E^{-1/2}}{E^{-1/2} + R^{7/2} E^{-3} Z^4}$$



Plexiglass

Figure 14

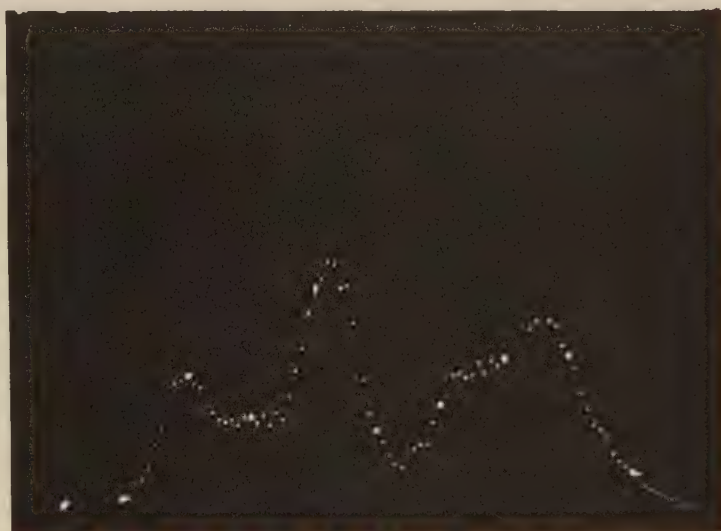
A₇ G₃

Figure 15

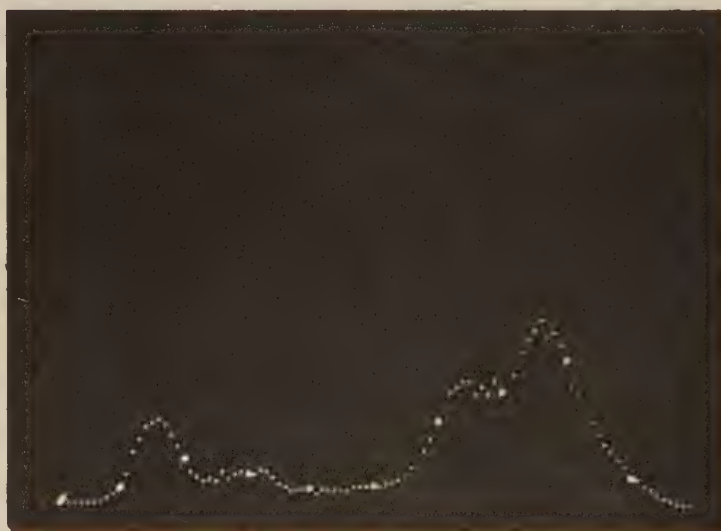
Verre
Epoxy

Figure 16

Ces considérations nous ont fait choisir des éléments de numéro atomique élevé en prenant cependant garde à ce que ceux-ci ne présentent pas une raie K ou L dans le domaine analytique envisagé ($Z < 20$). Par conséquent, il nous a été nécessaire d'éliminer les matériaux contenant H, Be, B en trop forte proportion. Les matériaux les mieux adaptés seraient à base de Al, Mg, Si, à condition qu'ils présentent des propriétés mécaniques suffisantes.

3232. Vérification expérimentale

En fonction de ces critères, nous avons effectué des essais sur du plexiglass servant de matériau de référence, un alliage A 7 G 3 (aluminium silicium très pur) un complexe verre epoxy.

Le spectre retrodiffusé que nous avons obtenu au moyen d'une source de ^{238}Pu (13 KeV et 17 KeV) a été enregistré au sélecteur multicanaux (voir figures 14, 15 et 16).

Les valeurs obtenues par intégration sous pic sont reportées dans le tableau (2) ci-dessous.

TABLEAU II

Matériaux	Domaine d'interférence	Surface du pic en coups	Intégrale du spectre en coups
Plexiglass	Retrodiffusé 13KeV	19 246	47 926
	Retrodiffusé 17KeV	23 826	
Alliage A7 G3	Ca - Ti	6 933	39 245
	Cu - Zn	13 841	
	Retrodiffusé 13KeV	7 054	
	Retrodiffusé 17KeV	11 416	
Verre-époxy	K - Ca	3 391	22 640
	Mn - Fe	1 515	
	Retrodiffusé 13KeV	5 851	
	Retrodiffusé 16KeV	10 559	

On constate que le plexiglass ne provoque qu'un bruit de fond assez faible pour des énergies inférieures à 10 KeV mais un rayonnement retrodiffusé intense correspondant aux raies de 13 KeV et 17 KeV.

Le rayonnement d'excitation retrodiffusé par l' A7 G3 et le verre époxy est beaucoup plus faible (de l'ordre de deux fois), par contre, ils présentent tous les deux des pics dus aux éléments interférents qu'ils contiennent, cependant, le verre époxy a l'avantage de ne présenter aucune raie parasite entre 4 et 10 KeV, le bruit de fond est du même ordre que celui du plexiglass ; en outre, le pic interférant avec la raie CaK_α est deux fois plus faible que celui correspondant à l'alliage A7 G3. En conséquence, nous avons choisi le verre époxy comme matériau de construction des parties irradiées.

324. Chaine électronique et détection3241. Détecteurs

Compte tenu des considérations exposées au paragraphe 13, notre choix s'est porté vers les compteurs proportionnels et les compteurs à scintillation ; des essais comparatifs ont été exécutés sur des appareils commerciaux afin d'en vérifier les performances et d'en définir les limites d'utilisation.

Les résultats que nous avons obtenus sont reportés dans le tableau suivant.

TABLEAU III

	Type de compteur	Signal (S) c/s	Bruit de fond (B) c/s	Facteur de mérite S^2/B	Résolution largeur pic
Raie Cu K	à scintillation proportionnel	39 200	494	3 10^6	60 %
		35 000	101	12,2 10^6	20 %
Raie Sn K	à scintillation proportionnel	52 000	388	6,6 10^6	20 %
		12 800	76	2,1 10^6	17 %

On constate que pour les éléments de faible numéro atomique, le compteur proportionnel présente un facteur de mérite nettement supérieur au compteur à scintillation. Pour les éléments plus lourds, bien que les facteurs de mérite s'inversent, le rendement du compteur proportionnel est encore satisfaisant. Les pouvoirs de résolution sont alors du même ordre.

Par conséquent, nous avons adopté le compteur proportionnel pour les énergies inférieures à 25 KeV et le compteur à scintillation pour les énergies supérieures et nous avons étudié deux têtes de mesure.

3242. Chaine électroniquea. Caractéristiques générales

La chaine comporte une partie alimentation et amplification et une partie traitement des signaux. Nous avons déterminé les caractéristiques des différentes fonctions afin d'obtenir le résultat optimal.

Alimentation et amplification

Compte tenu des caractéristiques commerciales des compteurs, l'alimentation haute tension doit permettre d'obtenir des valeurs comprises entre 1200 et 2000 V pour un débit de 1 mA nécessaire

afin d'éviter les dérives en fonction du taux de comptage. Cette valeur a été déterminée à la suite de constatations expérimentales.

Pour une capacité d'entrée C, le niveau de sortie d'une impulsion V_m due à un photon d'énergie W_{hv} sera égale à :

$$V_m = m \frac{W_{hv} \cdot e}{W_i \cdot C}$$

m étant le facteur de multiplication du compteur.

Cependant, la constante de temps des amplificateurs ($T \simeq 1 \mu s$) étant faible comparée au temps de transit des ions ($\simeq 100 \mu s$) dans le compteur, seule la fraction de l'impulsion correspondant à la collection des électrons ($t \simeq 1 \mu s$) sera obtenue. La tension efficace sera donc égale à :

$$V_{eff} = \frac{1}{2} m \frac{W_{hv} \cdot e}{W_i \cdot C} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \right]$$

pour le rayonnement $K_{K\alpha}$ dans un compteur Argon Methane ($W_i = 30 \text{ eV}$) 3
une capacité d'entrée de 20 pF et une amplification gazeuse $m = 14.10$

$$V_{eff} = \frac{1}{2} \cdot \frac{14.10^3 \cdot 33.10^3 \cdot 16.10^{-19}}{30 \times 20.10^{-12}} (1 - e^{-1}) = 616 \mu V$$

Le niveau convenable pour le traitement des signaux étant de l'ordre de 3 volts, on constate qu'il est nécessaire d'avoir un gain global de chaîne de l'ordre de 5.10^3

Traitement des signaux

La sélection des raies analytiques devant être obligatoirement effectuée au moyen de filtres, l'utilisation d'un sélecteur monocanal ne semble pas, a priori, indispensable, cependant l'abaissement des seuils le rend nécessaire.

En effet, soit N_1 et N_2 les signaux nets obtenus avec chacun des filtres respectivement, N_b le bruit de fond électronique et N_r le bruit de fond dû au rayonnement retrodiffusé, les mesures correspondront respectivement à :

$$\mathcal{N}_1 = N_1 + N_b + N_r$$

$$\mathcal{N}_2 = N_2 + N_b + N_r$$

d'où :

$$\Delta \mathcal{N} = N_1 - N_2$$

mais l'erreur sur la mesure sera égale à :

$$\epsilon_{\sigma} = k_{\sigma} \sigma = k_{\sigma} \sqrt{N_1 + N_2 + 2(N_b + N_r)}$$

Or N_r peut être très important, l'utilisation d'un sélecteur éliminant la plus grande partie de ce rayonnement permet donc d'abaisser très sensiblement l'erreur due au rayonnement retro-diffusé.

La distribution de la hauteur d'impulsion d'un compteur pour une raie d'énergie déterminée est approximativement gaussienne, le pouvoir de résolution de celui-ci dépendra du remplissage et de l'énergie des photons détectés. La variance relative totale qui correspond à la résolution obéit, pour un compteur Argon Méthane, à la relation donnée par CURRAN

$$R \% = 2,36 \left(\frac{4}{3} \frac{W_i}{W_{hv}} \right)^{1/2}$$

Le rayonnement d'énergie la plus faible envisagée étant $K_{K_a} = 3,3 \text{ KeV}$ la largeur de la fenêtre (L %) étant égale à R % (une bande passante trop large admet un bruit de fond trop élevé, une bande passante trop étroite est trop sensible à la dérive de l'ensemble de la détection), nous avons choisi une largeur de fenêtre égale à 26 %.

Le réglage de la chaîne est fonction de quatre paramètres : la valeur de la très haute tension, la valeur du gain, du seuil et de la largeur de la bande passante.

En utilisation industrielle, il n'est pas nécessaire de disposer de la totalité de ces réglages qui ne peuvent que compliquer la tâche de l'opérateur et augmenter les causes d'erreurs. Pour ces raisons, nous avons choisi de ne permettre la variation que d'un seul paramètre. Le seuil et la bande sont prédéterminés, la THT est fixe, la variation linéaire du gain permet d'amener les raies d'énergie différente dans la fenêtre ainsi déterminée. En outre, la prédétermination des trois paramètres permet de simplifier l'électronique et de supprimer des causes de dérive tout en augmentant la fiabilité.

Nous avons donc adopté une méthode de mesure digitale plus précise que la mesure analogique. En effet, quand nous considérons une durée de mesure T en tenant compte du temps de stabilisation du signal pour un circuit intégrateur, la constante de temps du circuit sera égale à T/4.

Pour un taux de comptage N et une durée de mesure T, la précision relative sera alors égale à :

$$k_{\sigma} \sqrt{\frac{2}{NT}} \quad \text{pour une mesure analogique}$$

$$k_{\sigma} \sqrt{\frac{1}{NT}} \quad \text{pour une mesure digitale}$$

La différence des mesures effectuées au moyen des deux filtres est obtenue directement grâce à une échelle compte-décompte.

La mesure du temps est obtenue au moyen d'un chronomètre à quartz avec une précision de l'ordre de 10^{-4} pour une variation de température de -55°C à $+85^{\circ}\text{C}$.

b . Détermination des performances

Il est souhaitable que l'erreur totale de mesure soit de l'ordre de 1 %. Or, comme nous le verrons dans un chapitre ultérieur, pour :

- un comptage de 10^6 coups l'erreur de comptage $\epsilon_c = \frac{k_a \sqrt{10^6}}{10^6} = 2 \cdot 10^{-3}$

Pour une détermination avec deux filtres $\epsilon_c = 2,8 \cdot 10^{-3}$

- l'erreur due au diamètre des filtres $\epsilon_\varphi = 2 \frac{dR}{R} = 2 \cdot 10^{-3}$

- l'erreur sur le positionnement des filtres $\epsilon_p = \frac{1}{2\pi} (\theta - d\theta) \simeq 32 \cdot 10^{-3}$

Il est donc nécessaire que pour deux mesures $\frac{\Delta N}{N}$ ne dépassent pas $2 \cdot 10^{-3}$ soit $\frac{\Delta N}{N} = 10^{-3}$

L'amplitude des impulsions du pic est égale à :

$$V_{\text{eff}} = K W_{\text{hv}} \cdot G_c \cdot G_e$$

G_c et G_e étant respectivement le gain du compteur et le gain électronique, l'erreur sur la position du pic sera donc égale à :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta G_c}{G_c} + \frac{\Delta G_e}{G_e}$$

Le pic étant défini par deux seuils V_1 et V_2 (figure 15), afin de simplifier le calcul, nous avons assimilé le pic à un triangle de hauteur N_m et de base $2R = 0,52 V_{\text{eff}}$ (résolution de 26 %), le comptage N dans un canal de largeur $0,26 V$ centré sur le pic sera égal à :

$$N = \frac{N_m}{2} (0,26 V_{\text{eff}} + 0,26 \frac{V_{\text{eff}}}{2}) = 0,19 N_m \cdot V_{\text{eff}}$$

Si le canal dérive de ΔV , le comptage variera de la différence des aires S_1 et S_2 , soit :

$$\Delta N = \Delta V_{\text{eff}} \frac{N_m \Delta V_{\text{eff}}}{0,26 V_{\text{eff}}}$$

d'où :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{0,19 \times 0,26} \left(\frac{\Delta V_{\text{eff}}}{V_{\text{eff}}} \right)^2 = 20 \left(\frac{\Delta V_{\text{eff}}}{V_{\text{eff}}} \right)^2$$

pour :

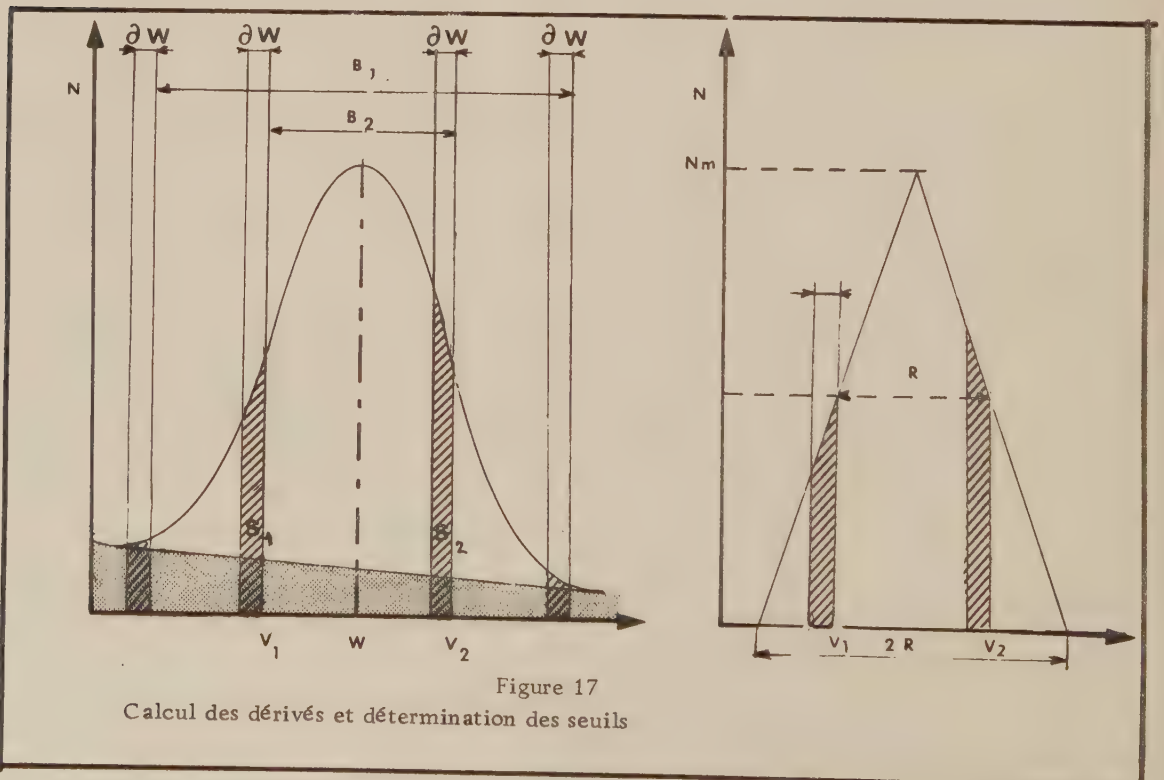
$$\frac{\Delta N}{N} = 10^{-3} \quad \frac{\Delta V_{\text{eff}}}{V_{\text{eff}}} = 7 \cdot 10^{-3}$$

L'erreur totale $\frac{\Delta N}{N}$ est liée aux 4 paramètres V_1 , V_2 , G_g et G_e .

La contribution de chacun d'entre eux est sensiblement équivalente. Les erreurs admissibles pour chacune des fonctions sont donc :

$$\frac{\Delta G_e}{G_e} \approx 2 \cdot 10^{-3} \quad \frac{\Delta G_g}{G_g} \approx 2 \cdot 10^{-3} \quad \frac{\Delta V_1}{V_1} = \frac{\Delta V_2}{V_2} \approx 10^{-3}$$

La stabilité du gain liée à la variation de la haute tension (G_c) est de l'ordre de 10^{-3} pour un gain total de 10^4 soit 80 db, la régulation devra être constante à 0,02 db près, le gain gazeux variant de 1 db pour 15 V, il faudra une stabilité de 0,3 volts sur la THT soit une précision de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4}$. La variation des alimentations THT de très bonnes performances étant de $10^{-4}/^\circ\text{C}$, il est nécessaire de thermostatiser celle-ci avec une précision de $\pm 1,5^\circ\text{C}$.



325. Description de l'appareil construit

L'appareil est constitué de 2 parties : la tête de détection et le coffret électronique permettant le traitement de l'information.

3251. Tête de mesure

- Cette tête est thermostatée afin d'éviter les dérives dues aux variations de température, elle comporte un compteur soit proportionnel, soit à scintillation, un passe filtres, le préamplificateur de gain 100 et l'alimentation THT du détecteur (1200 à 2400 volts - 1 mA stabilité $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)
- Poids : 4,5 kilogrammes
- Matériau : verre epoxy
- Fenêtre de mesure : $\varnothing$ 50 mm égale au diamètre des fenêtres des compteurs.

3252. Coffret électronique

Il est constitué d'un sélecteur monocanal composé d'un amplificateur, d'un sélecteur monocanal à seuil et bande préréglés, le calage du pic s'effectuant par ajustage du gain de l'amplificateur et lecture sur le galvanomètre d'un intégrateur (on cherche l'amplitude maximale du signal), une base de temps (1/100 de s), un tiroir diviseur de présélection. Le taux de comptage admissible est de $3 \cdot 10^4$ c/s pour une perte au comptage égale à 10 %.

La prédétermination peut porter soit sur le comptage soit sur le temps. Dans le premier cas on assure une erreur statistique constante qui est fonction de la présélection, par contre l'utilisation de filtres oblige à convertir le temps en coups par seconde pour effectuer la différence, en outre, la précision choisie étant constante, il n'est pas possible d'abaisser les seuils analytiques par augmentation de l'activité de la source, car :

$$N = \frac{N}{T_1} - \frac{N}{T_2} \quad \text{et} \quad \sigma_{\Delta N} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{N}}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{N}}{T_2}\right)^2}$$

d'où

$$\epsilon = k_a \frac{\sqrt{\left(\frac{\sqrt{N}}{T_1}\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{N}}{T_2}\right)^2}}{4 N}$$

si on multiplie l'activité par un facteur Λ

$$\epsilon = \frac{k_a \sqrt{\Lambda^2 \left[\left(\frac{\sqrt{N}}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{N}}{T_2}\right)^2 \right]}}{\Lambda \Delta N} = \frac{k_a \sqrt{\left(\frac{\sqrt{N}}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{N}}{T_2}\right)^2}}{\Delta N}$$

ce qui vérifie notre hypothèse.

Par contre la présélection du temps permet de tirer éventuellement profit de l'augmentation de l'activité de la source. Une capacité de comptage de 10^6 coups et une détermination du temps au 1/100 de seconde près sont suffisants pour couvrir tous les besoins analytiques.

3253. Tableau de contrôle et accessoires

L'appareil étant destiné à un usage industriel, ses réglages ont été réduits au strict minimum indispensable et comprenant :

- le réglage du gain
- le réglage de sensibilité de l'intégrateur
- la prédétermination du temps de mesure

La liaison de la tête et du coffret est réalisée au moyen de deux cordons ayant des connecteurs différents afin d'éviter les erreurs de branchement.

326. Comparaison de l'appareil construit avec son homologue

Nous avons comparé les possibilités de l'appareil que nous avons construit avec un appareil de conception voisine existant sur le marché. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

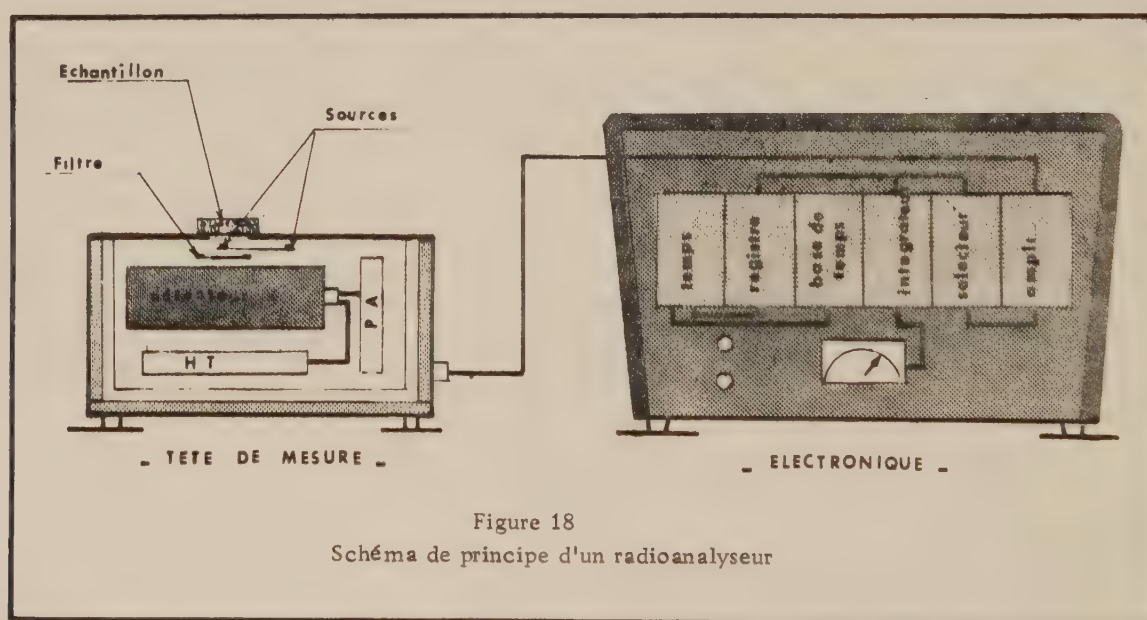


Figure 18
Schéma de principe d'un radioanalyseur

Nous avons effectué la comparaison des performances de l'appareil sans utilisation de filtres équilibrés, afin de mettre en évidence les améliorations dues à la conception de notre appareil. La tableau met en évidence les progrès sensibles obtenus dans l'abaissement du bruit et l'amélioration du rapport signal sur bruit grâce à l'étude que nous avons effectuée sur les conditions géométriques et le choix des matériaux.

Etant donné l'influence prépondérante de la conception et de la qualité des filtres sur les performances de ce type d'appareil, il nous a semblé nécessaire d'effectuer une étude plus complète des problèmes que posent les filtres dans les chapitres suivants.

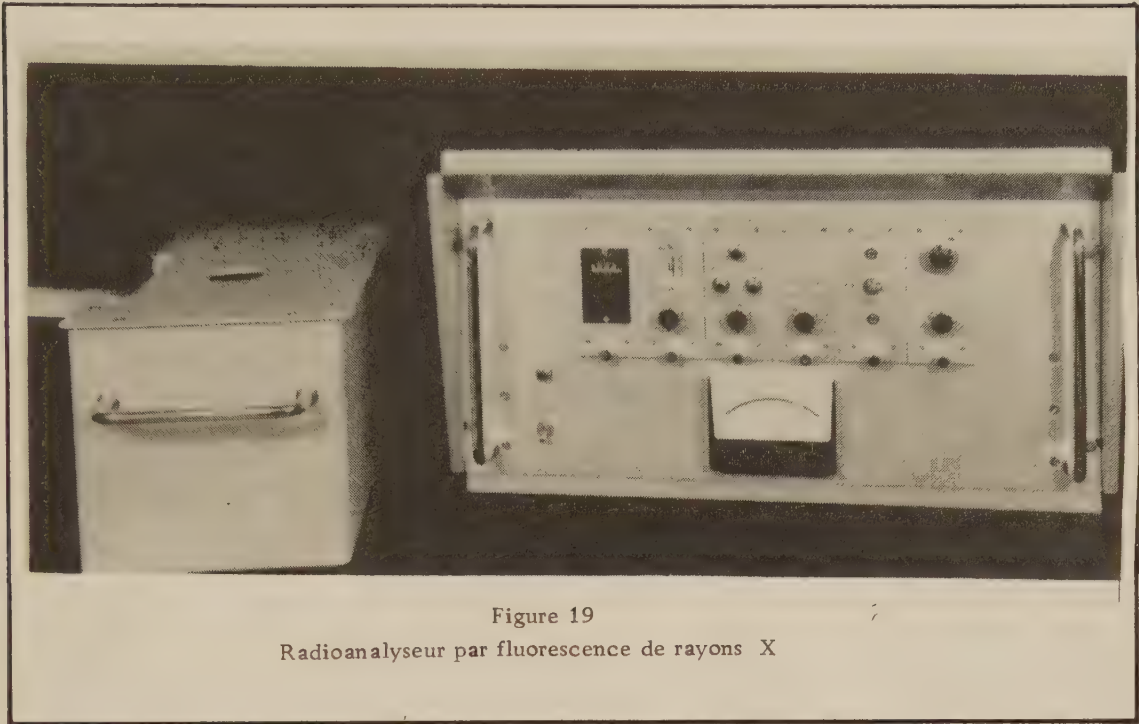


TABLEAU IV

Paramètres considérés	Appareil existant	Appareil construit
Matériau	A ₇ G ₃	Verre Epoxy
Position de la source	centrée	centrée
Distance échantillon détecteur	15 mm	optimale 8 mm
Détecteur	Scintillateur	compteur proportionnel ou scintillateur
Sélecteur	non	oui
Bruit de fond (238 Pu sans filtre Raie Cu K)	1000c/s	50 c/s
Rapport signal sur bruit sans filtres 100 % Cu	1,3	26
Lecture	Intégrateur = 16 s	Echelle-temps 20 s < T < 600 s par facteur 3 et 3,33
Réglages	THT - gain	gain
Reproductibilité 238 Pu Cu K	5 %	1 %
Domaine de température d'utilisation	- 20°C + 45°C	- 20°C + 45°C

4. THEORIE DES FILTRES EQUILIBRES

Les filtres équilibrés n'avaient jusqu'à présent été utilisés que sur des appareils de fluorescence X traditionnels, l'importance des flux de photons n'en rendant pas leur utilisation critique les problèmes d'optimisation n'avaient pas fait l'objet d'un examen attentif.

En partant des relations établies que l'on trouve dans la littérature nous nous sommes attachés à discuter les conditions d'optimisation et à déterminer l'influence des différents paramètres sur la qualité des résultats.

41 - RAPPEL DE LA THEORIE DES FILTRES

Les rayonnements X sont absorbés par la matière selon une loi d'absorption (relation 6) exponentielle en fonction de l'épaisseur. Mais le coefficient d'absorption varie en fonction du numéro atomique de l'élément constituant le milieu et de la longueur d'onde du rayonnement (relation 5). Cette relation n'est valable que dans certains domaines. En effet, lorsque l'énergie du rayonnement absorbé est supérieure et très voisine du seuil d'excitation d'une couche électronique déterminée d'un élément donné, il y a variation brutale et importante du coefficient d'absorption (discontinuité d'absorption).

Cette propriété peut être utilisée pour isoler une raie déterminée, soit pour obtenir et utiliser un spectre pratiquement monochromatique (monofiltre) soit pour effectuer la mesure de son intensité en éliminant les interférences (doubles filtres équilibrés ou filtres de ROSS).

411. Monofiltres

4111. Principe d'utilisation

Considérons deux raies voisines A et B d'énergie W_A et W_B et d'intensité $I_{O,A}$ et $I_{O,B}$ (figure 20). Il est possible de rendre négligeable d'intensité de la raie $I_{O,B}$ comparativement à celle de la raie $I_{O,A}$ en interposant entre la source de rayonnement et le récepteur un monofiltre constitué d'un élément dont la discontinuité d'absorption correspondant à une énergie W_1 est située entre W_A et W_B .

$$W_A > W_1 > W_B$$

Si l'on considère le coefficient d'absorption on constate que pour la discontinuité K, la seule pratiquement utilisée, celui-ci est de 3 à 14 fois supérieur pour la raie W_B que pour la raie W_A . L'importance de la variation du coefficient d'absorption à la discontinuité décroît avec le numéro atomique.

Le choix de l'épaisseur du filtre permet d'obtenir le rapport d'intensité désiré entre les deux raies.

4112. Calcul des monofiltres

Considérons un filtre constitué d'un élément choisi pour que l'énergie de sa discontinuité d'absorption soit convenablement située par rapport aux deux raies à séparer.

Soit $I_{A.0}$ et $I_{A.1}$ intensités respectives de la raie utile avant et après filtrage

$I_{B.0}$ et $I_{B.1}$ intensités respectives de la raie à éliminer avant et après filtrage.

Les intensités des raies A et B sont respectivement après filtrage égales à :

$$I_{A1} = I_{A0} \exp -(\mu_{A1} x)$$

$$I_{B1} = I_{B0} \exp -(\mu_{B1} x)$$

(20)

Le rapport $\frac{I_{A.1}}{I_{B.1}}$ étant donné $I_{A.0}$ et $I_{B.0}$ étant donné, on en tire :

$$x = \frac{\frac{I_{A1}}{I_{B1}} \frac{I_{B0}}{I_{A0}}}{\mu_{A1} - \mu_{B1}}$$

(21)

412. Théorie des filtres équilibrés (balanced filters) ou doubles filtres de ROSS

4121. Principe d'utilisation

Une série de filtres équilibrés est constituée de deux filtres dont les éléments constitutifs sont choisis de telle manière qu'ils présentent des discontinuités d'absorption situées respectivement de part et d'autre de la raie à filtrer. Les discontinuités doivent être les plus voisines possible afin d'obtenir l'effet sélectif maximum (fig. 41).

Si le rapport des masses par unité de surface est inversement proportionnel au rapport des coefficients d'absorption correspondant aux rayonnements d'énergie supérieures ou inférieures à celles définies par les deux discontinuités d'absorption, les filtres sont dits équilibrés.

Si on exécute deux mesures en interposant successivement chacun des filtres entre la source de rayonnement et l'appareil de détection, la différence des valeurs obtenues est proportionnelle à l'intensité de la raie et on élimine la contribution des raies voisines.

L'effet maximum est obtenu pour les discontinuités d'absorption K qui sont exclusivement utilisées. Dans le cas des discontinuités L la variation du coefficient d'absorption est plus faible et la couche L présentant trois sous couches, il y a non plus une mais trois discontinuités très voisines ne permettant pas une sélectivité suffisante.

Calcul des filtres équilibrés

Il faut déterminer les masses superficielles des deux filtres à utiliser, en exprimant par une première équation le rapport des masses répondant à la condition d'équilibrage et par une deuxième équation une condition d'optimisation des paramètres de la mesure.

Relation simplifiée

La condition donnée dans la littérature est la plus simple. Elle pose que la différence de signal soit maximale.

En posant (voir figure 21) la raie de longueur d'onde λ_A d'intensité $I_{A.O}$ donnera un signal d'intensité :

$$I_{A1} = I_{AO} \exp - (\mu_{A1}^* P_1) \quad \text{à travers le filtre d'élément 1}$$

$$I_{A2} = I_{AO} \exp - (\mu_{A2}^* P_2) \quad \text{à travers le filtre d'élément 2}$$

La valeur de la mesure ΔI sera égale à :

$$\Delta I = I_{A1} - I_{A2} = I_{AO} \left[\exp - (\mu_{A1}^* P_1) - \exp - (\mu_{A2}^* P_2) \right] \quad (22)$$

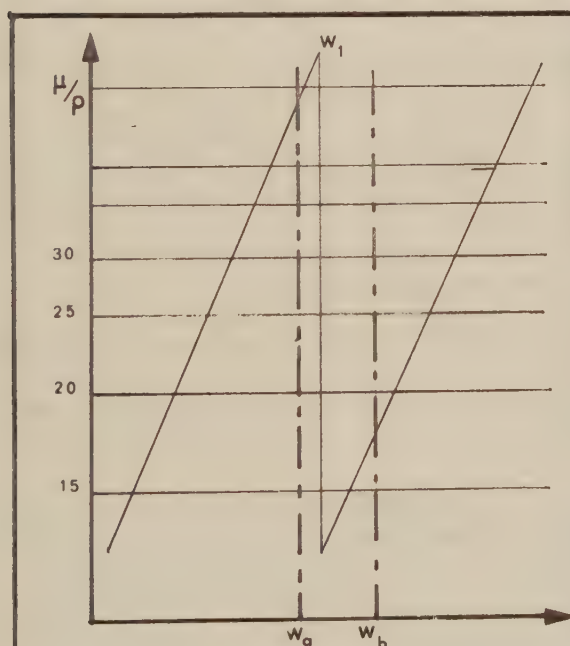


Figure 20

Isolement d'une raie par un monofiltre

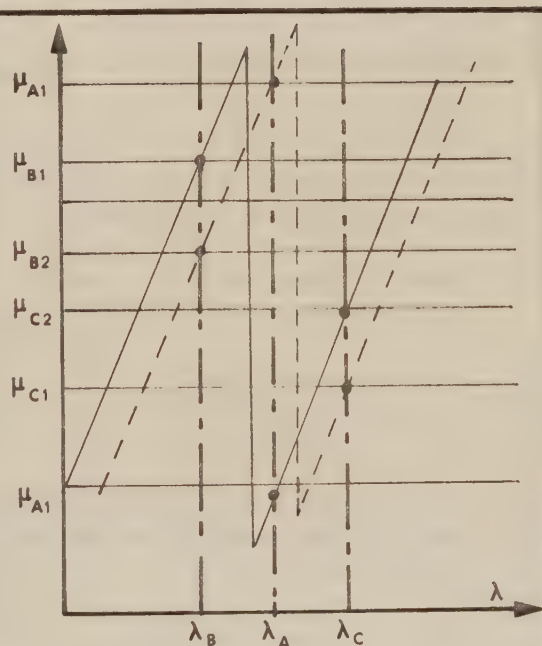


Figure 21

Isolement d'une raie par des filtres équilibrés

La condition d'équilibrage est qu'en dehors de la bande passante :

$$\mu_{B1}^* \cdot P_1 = \mu_{B2}^* \cdot P_2 \quad (23)$$

d'où :

$$\Delta I = I_0 \left[\exp - \left(\mu_{A1}^* \cdot P_1 \right) - \exp - \left(\frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} - \mu_{A2}^* \cdot P_1 \right) \right] \quad (24)$$

pour que le signal soit maximum

$$\frac{d \Delta I}{d P_1} = I_0 \left[\frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B1}^*} \cdot \mu_{A2}^* \cdot \exp - \left(\frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \mu_{A2}^* \cdot P_1 \right) - \mu_{A1}^* \cdot \exp - \left(\mu_{A1}^* \cdot P_1 \right) \right] = 0 \quad (25)$$

d'où l'on tire le système de deux équations permettant de déterminer P_1 et P_2

$$P_1 = \frac{1}{\mu_{A1}^* - \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \cdot \mu_{A2}^*} \ln \frac{\mu_{A1}^*}{\frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \cdot \mu_{A2}^*} \quad (26)$$

$$P_2 = \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \cdot P_1$$

4122. Erreurs d'équilibrage

La condition $\mu_{B1}^* P_1 = \mu_{B2}^* P_2$ n'est valable de part et d'autre de la bande passante pour des éléments composants les filtres de numéro atomique voisins Z_1 et Z_2 que si la variation de μ_{B1}^* et μ_{B2}^* est identique avant et après la discontinuité d'absorption et qui se la discontinuité d'absorption à la même amplitude pour les deux éléments.

Dans la pratique, on considère que ces conditions sont respectées alors qu'en toute rigueur ce n'est pas le cas. En effet :

$$\mu^* = C \cdot Z^m \cdot \lambda^n$$

Or, les valeurs des constantes m et n sont différentes selon que l'on considère que la raie absorbée à une énergie supérieure ou inférieure à la discontinuité d'absorption.

$$\frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} = \frac{Z_1^{mB} \lambda^{nB}}{Z_2^{mB} \lambda^{nB}} \neq \frac{\mu_{C1}^*}{\mu_{C2}^*} = \frac{Z_1^{mC} \lambda^{nC}}{Z_2^{mC} \lambda^{nC}}$$

Il n'est donc possible d'équilibrer rigoureusement les filtres que pour les énergies situées d'un même côté de la bande passante (fig. 22).

L'erreur d'équilibrage décroît lorsque les numéros atomiques des éléments constituant les filtres croissent. Cette erreur n'est sensible que pour les bas numéros atomiques. Pour les numéros supérieurs à 20, elle devient rapidement inférieure à 0,5 % (voir courbe fig. 23).

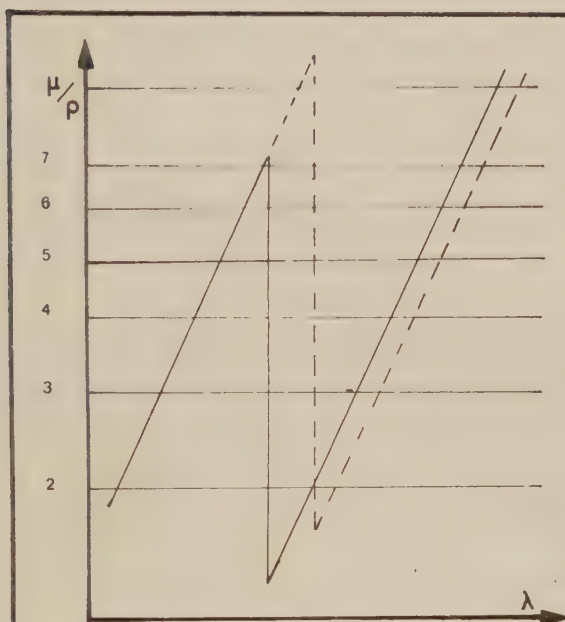


Figure 22
Écart d'équilibrage

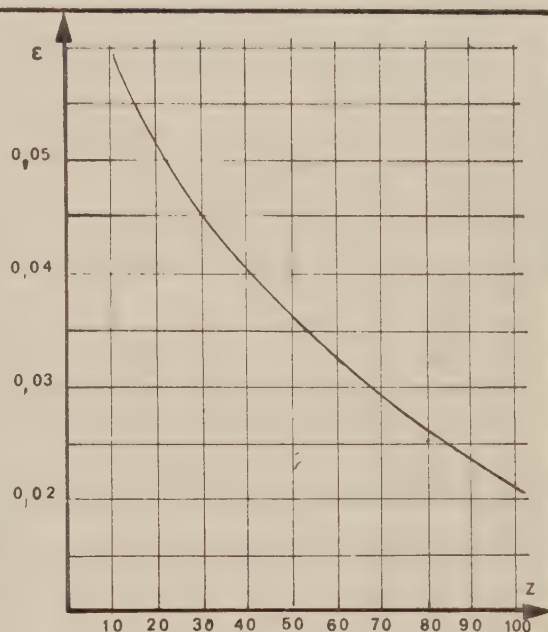


Figure 23
Variation de l'écart d'équilibrage en
fonction du numéro atomique

Pour les filtres destinés à doser les éléments à partir du calcium, l'erreur d'équilibrage peut être en général négligée, cependant pour des couples particulièrement étudiés en vue de mesures précises, il est nécessaire de spécifier pour quelle interférence l'équilibrage a été calculé.

42 - COMPLEMENT A LA THEORIE DES FILTRES EQUILIBRES

L'étude bibliographique des travaux exécutés sur les filtres met en évidence deux tendances générales selon les préoccupations des auteurs.

En ce qui concerne leur association à des installations de fluorescence traditionnelles, le souci majeur est d'accroître le rapport signal sur bruit sans tenir compte de l'absorption du rayonnement, ce procédé permettant d'obtenir des flux de photons importants et ne posant par conséquent pas de problèmes d'altération des seuils analytiques (Réf. 32 - 33 - 35 - 36).

Dans le cas de l'utilisation des filtres dans des appareils où la fluorescence est excitée au moyen de sources radio-actives leur usage a été envisagé pour simplifier l'électronique des appareils de chantier sans grandes performances (Réf. 24 - 31 - 38 - 40 - 58 - 59).

Les technologies utilisées pour leur élaboration ne permettaient pas, de toute façon, de tirer le profit maximum du phénomène. Au cours de ces travaux nous avons mis au point une méthode particulière de fabrication permettant d'obtenir des masses superficielles aussi faibles qu'on le désire sans qu'interviennent des considérations de résistance mécanique, Cette amélioration permet maintenant de considérer l'usage des filtres équilibrés comme un moyen d'augmenter les performances des analyseurs à sources radio-actives, mais il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des phénomènes liés aux filtres et à leur utilisation afin d'optimiser les paramètres intervenant lors de leur emploi.

En particulier, il existe deux critères permettant de définir les masses superficielles optimales des filtres, l'obtention du signal maximum et l'obtention de l'écart type minimum. Si le premier mode de calcul est donné dans la littérature, on ne trouve pas de références relatives aux filtres calculés en considérant le critère de l'écart type minimum. Or, la mesure totale étant la différence de deux mesures dont les erreurs s'ajoutent quadratiquement, la deuxième méthode est théoriquement supérieure. Nous avons développés ces calculs et nous avons comparé les résultats obtenus dans ce cas simple avec ceux obtenus en tenant compte des différents paramètres : fluorescence des filtres et présence d'une raie interférente pour différentes valeurs du rapport signal sur bruit.

421. Calcul précis des conditions d'équilibrage

4211. Critère de l'écart type minimum

Selon ce critère on peut écrire :

$$\frac{d\sigma}{dP} = \frac{(N_1 - N_2) (dN_1 + dN_2) - 2 (N_1 + N_2) (dN_1 - dN_2)}{2 (N_1 + N_2)^{1/2} (N_1 - N_2)^2} = 0 \quad (28)$$

Pour que la condition $\frac{d\sigma}{dP} = 0$ soit respectée, il suffit que :

$$(N_1 - N_2) (dN_1 + dN_2) - 2 (N_1 + N_2) (dN_1 - dN_2) = N_1 (3 dN_2 - dN_1) - N_2 (3dN_1 - dN_2) = 0$$

en posant :

$$N_1 = N_0 \exp - (\mu_{A1}^* P_1) \quad \mu_{B1}^*$$

$$N_2 = N_0 \exp - (\mu_{A2}^* P_2) = N_0 \exp - \left(\frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \cdot \mu_{A2}^* P_1 \right)$$

expression qui respecte la condition d'équilibrage $\mu_{B1}^* P_1 = \mu_{B2}^* P_2$

avec

$$k_1 K_1 = - \mu_{A1}^* \quad \text{et} \quad k_2 = - \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \mu_{A2}^* \quad \text{en posant} \quad \xi = \exp \left(\mu_{A1}^* - \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \mu_{A2}^* \right) P_1$$

$$N_2 = \xi \cdot N_1 = \xi \cdot N_0 \exp - (\mu_{A1}^* P_1) = N_0 \exp - \left(\frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \mu_{A2}^* P_1 \right)$$

on peut écrire :

$$N_1^2 \left[k_2 \cdot \xi + \xi \cdot 3 (k_2 - k_1) - k_1 \right] = 0$$

N_1 n'étant pas nul seul le second terme du produit intervient, d'où l'on tire :

$$P_1 = \frac{1}{\mu_{A1}^* - \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \mu_{A2}^*} \ln \left[\frac{3 \left(\mu_{A1}^* - \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \mu_{A2}^* \right) + \sqrt{9 \left(\mu_{A1}^* - \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \mu_{A2}^* \right)^2 + 4 \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \mu_{A2}^* \mu_{A1}^*}}{2 \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \mu_{A2}^*} \right] \quad (29)$$

4212. Correction des phénomènes secondaires

La relation que nous avons obtenue au paragraphe 4211 ne tient pas compte de l'influence de la fluorescence des filtres dus à la raie analytique et aux raies interférentes dont l'énergie est supérieure aux discontinuités d'absorption (interférence due à des éléments de numéros atomiques plus élevés que celui de l'élément à analyser et rayonnement d'excitation retro-diffusé, ainsi que de la mesure directe des raies interférentes). Nous avons établi les relations permettant de faire intervenir les paramètres secondaires.

a - Fluorescence du filtre

Sous l'effet d'une partie du rayonnement traversant les filtres, la fluorescence de ceux-ci peut être excitée. On distingue :

- les raies interférentes d'énergie inférieure au seuil d'excitation du filtre de numéro atomique le plus bas qui n'excitent pas la fluorescence des filtres
- les raies interférentes d'énergie supérieure au seuil d'excitation du filtre de numéro atomique le plus élevé qui excitent la fluorescence des deux filtres.

Ces raies interférentes peuvent avoir pour origine le rayonnement d'excitation retrodiffusé par l'échantillon et le rayonnement émis par un élément interférant contenu dans la matrice.

Elles excitent la fluorescence de chacun des filtres. Leur numéro atomique est différent, par conséquent en toute rigueur l'intensité de la raie de fluorescence de chacun d'eux est différente.

- la raie à isoler excite la fluorescence du filtre dont le seuil d'excitation a une énergie inférieure à sa propre énergie alors qu'elle n'excite pas la fluorescence de l'autre filtre.

Calculons l'intensité de la raie de fluorescence d'un filtre à sa surface.

Soit I_0 l'intensité du rayonnement émis par la source

g le facteur de réémission de l'échantillon pour le rayonnement considéré

ζ le rendement de fluorescence du filtre

$$\zeta = \frac{\omega_K}{4\pi R^2} \cdot \frac{r_K - 1}{r_K} \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_K} \cdot \frac{\mu_0}{\mu_0 + \mu_{0F}} \cdot S$$

$$\Xi = g \cdot \zeta$$

I intensité du rayonnement de fluorescence à la surface du filtre proche du détecteur

P la masse superficielle

p masse superficielle interposée entre dp élément de masse superficielle de filtre et la surface considérée

On peut écrire :

$$dI = - \Xi \cdot I_0 \left[\exp - \mu_0^* (P - p) \cdot \exp - (\mu_F^* \cdot p) \right] dp \cdot \mu_0^*$$

soit :

$$I = - \mu_0^* \cdot \Xi \cdot I_0 \exp - (\mu_0^* \cdot P) \int_P^0 \exp - (\mu_F^* - \mu_0^*) p \cdot dp$$

$$I = \frac{\Xi I_0 \mu_0^*}{\mu_0^* - \mu_F^*} \left[\exp - (\mu_0^* \cdot P) - \exp - (\mu_F^* \cdot P) \right]$$

Pour le filtre 1 l'intensité du rayonnement à sa surface sera égale à la somme de l'intensité de la raie utile, de l'intensité de la raie de fluorescence due à la raie utile et de celle due à la raie interférente, d'où :

$$I_1 = I_0 k \left[\exp - (\mu_{A1}^* P_1) + \frac{\Xi_{A1} \mu_{A1}^*}{\mu_{A1}^* - \mu_{F1}^*} \left[\exp - (\mu_{F1}^* P_1) - \exp - (\mu_{B1}^* P_1) \right] + \dots \right. \\ \left. \dots + \eta \frac{\Xi_{B1} \mu_{B1}^*}{\mu_{B1}^* - \mu_{F1}^*} \left[\exp - (\mu_{F1}^* P_1) - \exp - (\mu_{B1}^* P_1) \right] \right]$$

et à la surface du filtre 2

$$I_2 = I_0 k \left[\exp - (\mu_{A2}^* P_2) + \eta \frac{\Xi_{B2} \mu_{B2}^*}{\mu_{B2}^* - \mu_{F2}^*} \left[\exp - (\mu_{F2}^* P_2) - \exp - (\mu_{B2}^* P_2) \right] \right]$$

Rayonnement atteignant le compteur

L'intensité du rayonnement atteignant le compteur et participant à la mesure sera égal à la somme de l'intensité du rayonnement de fluorescence des filtres à l'intensité du rayonnement dû à la raie analytique ainsi que du rayonnement interférent atténué par les filtres. Ces intensités seront respectivement égales à :

$$I_1 = I_0 \cdot k \left\{ \exp - (\mu_{A1}^* \cdot P_1) + \frac{\Xi_{A1} \cdot \mu_{A1}^*}{\mu_{B1}^* - \mu_{F1}^*} \left[\exp - (\mu_{F1}^* \cdot P_1) - \exp - (\mu_{A1}^* \cdot P_1) \right] + \dots \right. \\ \left. \dots + \eta \left[\frac{\Xi_{B1} \cdot \mu_{B1}^*}{\mu_{B1}^* - \mu_{F1}^*} \left[\exp - (\mu_{F1}^* \cdot P_1) - \exp - (\mu_{B1}^* \cdot P_1) \right] + \exp - (\mu_{B1}^* \cdot P_1) \right] \right\} \quad (30)$$

$$I_2 = I_0 \cdot k \left\{ \exp - (\mu_{A2}^* \cdot P_2) + \eta \left[\frac{\Xi_{B2} \cdot \mu_{B2}^*}{\mu_{B2}^* - \mu_{F2}^*} \left[\exp - (\mu_{F2}^* \cdot P_2) - \exp - (\mu_{B2}^* \cdot P_2) \right] + \exp - (\mu_{B2}^* \cdot P_2) \right] \right\} \quad (31)$$

η étant l'inverse du rapport signal sur bruit

Détermination de la masse superficielle

Les relations que nous avons établies ne concernent que le critère d'optimisation par conséquent il suffit de déterminer la masse superficielle d'un des filtres pour obtenir la valeur de l'autre.

Si l'on considère le critère de l'écart type relatif minimum on a (voir paragraphe 211).

$$I_1 (3 dI_2 - dI_1) - I_2 (3 dI_1 - dI_2) = 0$$

en posant

$$\Pi_A = \frac{\Xi_{A1} \cdot \mu_{A1}^*}{\mu_{A1}^* - \mu_{F1}^*} \quad \Pi_B = \frac{\Xi_{B1} \cdot \mu_{B1}^*}{\mu_{B1}^* - \mu_{F1}^*} \quad m = \mu_{A2}^* \frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*} \quad \mathcal{E}_A = \exp(\mu_{A1}^* - \mu_{F1}^*) \cdot P_1$$

$$\mathcal{E}_B = \exp(\mu_{B1}^* - \mu_{F1}^*) \cdot P_1 \quad \mathcal{E} = \exp(\mu_{A1}^* - \mu_{B1}^*) \cdot P_1 \text{ et par définition } \mu_{B1}^{*,P_1} = \mu_{B2}^{*,P_2}$$

$$\text{or } \frac{\Xi_{B1} \cdot \mu_{B1}^*}{\mu_{B1}^* - \mu_{F1}^*} \left[\exp - (\mu_{F1}^* \cdot P_1) - \exp - (\mu_{B1}^* \cdot P_1) \right] + \exp - (\mu_{B1}^* \cdot P_1) \text{ est sensiblement égal à } \\ \frac{\Xi_{B2} \cdot \mu_{B2}^*}{\mu_{B2}^* - \mu_{F2}^*} \left[\exp - (\mu_{F2}^* \cdot P_2) - \exp - (\mu_{B2}^* \cdot P_2) \right] - \exp - (\mu_{B2}^* \cdot P_2)$$

car les filtres ont des numéros atomiques voisins et que par conséquent .

$$\frac{\Xi_{B2} \cdot \mu_{B2}^*}{\mu_{B2}^* - \mu_{F2}^*} \approx \frac{\Xi_{B1} \cdot \mu_{B1}^*}{\mu_{B1}^* - \mu_{F1}^*} \quad \mu_{F2}^{*,P_2} \approx \mu_{F1}^{*,P_1}$$

On obtient :

$$I_1 = \Pi_A \mathcal{E}_B - (\Pi_A - 1) + \eta \left[\mu_{B1}^* \mathcal{E}_B - \mathcal{I}(\Pi_B - 1) \right]$$

$$I_2 = \mathcal{E}_A + \eta \left[\mu_{B1}^* \mathcal{E}_B - \mathcal{I}(\Pi_B - 1) \right]$$

$$dI_1 = \mu_{A1}^* (\Pi_A - 1) - \Pi_A \mu_{F1}^* \mathcal{E}_B + \eta \left[\mu_{B1}^* \mathcal{I}(\Pi_B - 1) - \mathcal{E}_B \Pi_B \mu_{F1}^* \right]$$

$$dI_2 = -m \cdot \mathcal{E}_A + \eta \left[\mu_{B1}^* \mathcal{I}(\Pi_B - 1) - \mathcal{E}_B \Pi_B \mu_{F1}^* \right]$$

La complexité de ce système d'équation ne permet pas une solution mathématique simple. Nous avons donc effectué la détermination numérique des valeurs de P pour différente valeur de Z par interpolation successives de l'ordinateur. Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU V

Raie analytique	Raie à filtrer	Filtres considérés	Filtre calculé	P ₁	P ₂	P ₃ minimum compte tenu de la fluorescence				
						$\eta = 0$ R = ∞	$\eta = 0,05$ R = 20	$\eta = 0,5$ R = 2	$\eta = 1$ R = 1	$\eta = 10$ R = 0,1
20 Ca	21 Sc	19 K 20 Ca	19 K	2,90	2,05	2,95	2,09	2,08	2,08	2,08
30 Zn	31 Ga	28 Ni 29 Cu	28 Ni	10,62	7,21	11,10	7,54	7,42	7,41	7,40
40 Zr	41 Nb	37 Rb 38 Sr	37 Rb	27,15	18,04	30,50	20,29	19,43	19,36	19,32
50 Sn	51 Sb	46 Pd 47 Ag	46 Pd	56,32	36,80	68,40	45,30	41,33	41,06	40,82
60 Nd	61 Pn	55 Cs 56 Ba	55 Cs	103,65	66,50	126,50	90,50	77,80	77,65	76,70
70 Yb	72 Hf	64 Gd 66 Dy	64 Gd	175,4	111,00	206,0	170,10	136,8	133,7	130,7

P₁, P₂, P₃ masse superficielle des filtres en mg/cm²

R rapport signal sur bruit = $\frac{1}{\eta}$

- Etant donné la fluorescence de l'un des filtres sous l'effet de la raie analytique la méthode consistant à considérer uniquement l'écart type des signaux comme paramètre d'optimisation amène à des valeurs erronées d'épaisseur qu'on met en évidence en comparant les valeurs de P₁ et les valeurs de P₃ pour

R = ∞ (fluorescence du filtre mais absence d'interférence). Les différences entre ces valeurs est d'autant plus grande que le numéro atomique de l'élément analysé est élevé.

Il est d'autre part évident, qu'étant donné la fluorescence de l'un des filtres il est nuisible de les utiliser en l'absence de rayonnement parasite.

- Lorsque l'on fait intervenir un rayonnement parasite la valeur optimale de P_3 est plus faible que celle obtenue par la méthode de l'écart type minimum. (§ 211) Elle est comprise entre celle-ci et celle trouvée par la méthode du signal maximum (§ 121) et d'autant plus proche de cette masse superficielle déterminée selon ce critère que le numéro atomique est plus bas, la différence ne dépassant pas 12,5 % pour la raie de l'étain avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 2.
- En outre, cette valeur optimale est fonction du rapport signal sur bruit. Cependant, exception faite de rapports très élevés ou l'usage des filtres n'est de toute façon pas à conseiller, la variation est faible, absolument négligeable pour les bas numéros atomiques elle est encore inférieure à 2,5 % pour la raie de l'étain.

Ces diverses constatations nous ont amené à considérer l'obtention du signal maximum comme critère d'optimisation, car il permet d'obtenir des valeurs de masses superficielles plus proches des valeurs théoriques sans obliger à effectuer des calculs très complexes, et à adapter une loi de correction en fonction du numéro atomique lorsque ceux-ci sont élevés.

Coefficient de correction

Si nous calculons la valeur du coefficient de correction à partir des résultats obtenus en utilisant les 2 critères d'optimisation et que nous portions sa variation en fonction de Z, on obtient la courbe de la figure 24.

La résolution numérique du problème nous a permis de déterminer une relation empirique permettant de calculer le coefficient de correction Γ pour toutes les valeurs de Z comprises entre 20 et 70.

$$\Gamma = \frac{\text{th } 0,036 (Z - 48)}{7,2} + 1,110$$

par cette méthode de calcul de Γ les masses superficielles corrigées diffèrent de moins de 0,5 % de masse superficielle obtenue par calcul direct.

b - Influence des matériaux composites

Pour des raisons pratiques, les filtres sont rarement constitués d'un élément pur, mais ils sont fréquemment fabriqués à partir de sels pulvérisés incorporés à des résines assurant la cohésion.

L'influence du liant organique et des atomes étrangers à l'élément filtrant provenant des sels utilisés n'est pas négligeable, notamment lorsque les énergies des raies considérées sont faibles. Si l'on désire obtenir des filtres équilibrés avec précision et optimisés pour des éléments dont le numéro atomique est inférieur à 25, il est nécessaire de tenir compte de ces critères supplémentaires.

On peut écrire :

$$N_1 = N_0 \exp - \left[\mu_{B1}^* P_1 x_1 + \mu_{Bm}^* P_m (X - x_1) \right]$$

$$N_2 = N_0 \exp - \left[\mu_{B2}^* P_2 x_2 + \mu_{Bm}^* P_m (X - x_2) \right]$$

$$\mu_{B1} \cdot p_1 \cdot x_1 + \mu_{Bm} \cdot p_m \cdot (X - x_1) = \mu_{B2} \cdot p_2 \cdot x_2 + \mu_{Bm} \cdot p_m \cdot (X - x_2)$$

d'où

$$x_2 = \frac{\mu_{B1} \cdot p_1 - \mu_{Bm} \cdot p_m}{\mu_{B2} \cdot p_2 - \mu_{Bm} \cdot p_m} x_1 = K' x_1$$

soit $N_2 = N_0 \exp - \left[\mu_{A2} \cdot p_2 \cdot K' x_1 + \mu_{Am} \cdot p_m (X - K' x_1) \right]$

$$N = N_1 - N_2 = N_0 \left\{ \exp - \left[\mu_{A1} \cdot p_1 x_1 + \mu_{Am} \cdot p_m (X - x_1) \right] - \exp - \left[\mu_{A2} \cdot p_2 K' x_1 + \mu_{Am} \cdot p_m (X - K' x_1) \right] \right\}$$

Pour que la signal soit maximum

$$\frac{dN}{dx} = N_0 \left\{ -(\mu_{A1} \cdot p_1 - \mu_{Am} \cdot p_m) \exp - \left[x_1 (\mu_{A1} \cdot p_1 - \mu_{Am} \cdot p_m) + \mu_{Am} \cdot p_m \cdot X \right] + \dots \dots \dots \right. \\ \left. \dots \dots + K' (\mu_{A2} \cdot p_2 - \mu_{Am} \cdot p_m) \exp - \left[x_1 \cdot K' (\mu_{A2} \cdot p_2 - \mu_{Am} \cdot p_m) + \mu_{Am} \cdot p_m \cdot X \right] \right\}$$

d'où l'on tire :

$$P_1 = \frac{p_1}{(\mu_{A1}^* \cdot p_1 - \mu_{Am}^* \cdot p_m) - \frac{(\mu_{B1}^* \cdot p_1 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m)}{(\mu_{B2}^* \cdot p_2 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m)} (\mu_{A2}^* \cdot p_2 - \mu_{Am}^* \cdot p_m)} \ln \frac{\mu_{A1}^* \cdot p_1 - \mu_{Am}^* \cdot p_m}{(\mu_{B1}^* \cdot p_1 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m) (\mu_{A2}^* \cdot p_2 - \mu_{Am}^* \cdot p_m)}$$

$$P_2 = \frac{(\mu_{B1}^* \cdot p_1 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m) p_2 p_1}{(\mu_{B2}^* \cdot p_2 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m) p_1} \quad (33)$$

c - Erreurs d'équilibrage

L'équilibrage ΔN est défini par la différence des mesures effectuées sur une raie située en dehors de la bande passante avec l'un et l'autre filtre :

$$\Delta N = N_1 - N_2$$

On peut distinguer deux types d'erreurs : les erreurs "physiques" dues à l'inégalité de la discontinuité d'absorption des deux éléments constituant respectivement chacun des filtres de la paire. Cette question a été traitée au paragraphe 4122 relatif à l'analyse bibliographique du problème. A cette occasion, il est apparu que, sauf pour les numéros atomiques inférieurs à 20, l'erreur est inférieure à 0,5 %.

Les erreurs qui peuvent être qualifiées d'expérimentales et qui sont dues aux erreurs de pesée et de calibrage lors de la fabrication de filtres obtenus par enrobage. Ces erreurs s'ajoutent aux erreurs "Physiques".

L'erreur relative d'équilibrage en fonction des erreurs comprises sur la masse superficielle P des filtres peut s'exprimer par :

$$\frac{d \Delta N}{N} = \frac{dN_2}{N_2} + \frac{dN_1}{N_1} = \mu_{B2}^* \cdot P_2 \frac{dP_2}{P_2} + \mu_{B1}^* \cdot P_1 \frac{dP_1}{P_1}$$

$$\text{soit } \frac{d \Delta N}{N} = \mu_{B2}^* \cdot P_2 \frac{dP_2}{P_2} + \mu_{B1}^* \cdot P_1 \frac{dP_1}{P_1}$$

or $\mu_{B2}^* \cdot P_2 = \mu_{B1}^* \cdot P_1 = K$ d'après les conditions d'équilibrage

$$\text{d'où } \frac{d \Delta N}{N} = K \left(\frac{dP_2}{P_2} - \frac{dP_1}{P_1} \right) \quad (34)$$

En admettant que pour un couple donne $P_1 \simeq P_2 = P$ et $\mu_{B1}^* \simeq \mu_{B2}^* = \mu_B^*$

on peut écrire : $\epsilon = 2 \mu_B^* \cdot dP$

Le coefficient μ_B^* croît en fonction inverse du numéro atomique, par ailleurs les masses superficielles P sont d'autant plus faibles que le numéro atomique de l'élément filtrant est plus faible, si on admet que l'erreur absolue est constante, l'erreur relative sur la détermination de P croît également en fonction inverse du numéro atomique.

Il ressort immédiatement de cette formulation que la détermination des masses superficielles doit être extrêmement précise si l'on veut éviter des erreurs d'équilibrage importantes pour les éléments les plus légers.

d - Correction des défauts d'équilibrage

- Equilibrage moyen

L'erreur d'équilibrage étant essentiellement due aux erreurs expérimentales, il peut être avantageux, non pas d'équilibrer exactement les filtres sur un seul côté de la bande passante, mais de partager l'erreur physique afin que celle ci soit sensiblement équivalente pour chacun des côtés de celle ci.

On peut écrire dans l'hypothèse du signal maximum :

$$\frac{\exp - (\mu_{B1}^* \cdot P_1) - \exp - (\mu_{B2}^* \cdot P_2)}{\exp - (\mu_{B2}^* \cdot P_2)} = \frac{- \exp - (\mu_{C1}^* \cdot P_1) + \exp - (\mu_{C2}^* \cdot P_2)}{\exp - (\mu_{C2}^* \cdot P_2)}$$

$$\text{or } \mu_{B1}^* \cdot P_1 - \mu_{B2}^* \cdot P_2 = \mu_{C2}^* \cdot P_2 - \mu_{C1}^* \cdot P_1 \quad \text{car } M_1 < M_2$$

$$\text{d'où l'on tire } P_2 = P_1 \frac{\mu_{B1}^* + \mu_{C1}^*}{\mu_{B2}^* + \mu_{C2}^*} \quad (35)$$

$$P_1 = \frac{1}{\mu_{A1}^* - \frac{\mu_{B1}^* + \mu_{C1}^*}{\mu_{B2}^* + \mu_{C2}^*} \mu_{A2}^*} \ln \frac{\mu_{A1}^*}{\frac{\mu_{B1}^* + \mu_{C1}^*}{\mu_{B2}^* + \mu_{C2}^*} \mu_{A2}^*} \quad (36)$$

En remplaçant $\frac{\mu_{B1}^*}{\mu_{B2}^*}$ par $\frac{\mu_{B1}^* + \mu_{C1}^*}{\mu_{B2}^* + \mu_{C2}^*}$ dans la relation (33) on obtient la valeur des masses superficielles dans l'hypothèse de l'écart type minimum.

- Filtres additionnels

Lorsqu'un couple de filtres est équilibré rigoureusement pour un côté de la bande passante, il est possible de l'utiliser pour filtrer une raie située de l'autre côté de celle-ci à condition d'adjoindre au filtre présentant la discontinuité d'absorption la plus importante un filtre correcteur exécuté au moyen d'un élément ne présentant pas de discontinuité d'absorption dans la zone considérée, de telle sorte que les deux filtres combinés présentent une absorption égale à celle de l'autre filtre.

Cependant, si on désire que la correction élimine les raies parasites situées de part et d'autre de la bande passante, il faut tenir compte du filtre additionnel pour la détermination de la masse superficielle de deux autres éléments.

Les conditions sont alors les suivantes :

$$\mu_{B1}^* P_1 = \mu_{B2}^* P_2 + \mu_{B3}^* P_3 \quad \text{et} \quad \mu_{C1}^* P_1 = \mu_{C2}^* P_2 + \mu_{C3}^* P_3$$

$$\text{d'où l'on tire : } P_2 = k_1 \cdot P_1 \quad \text{avec } k_1 = \frac{\mu_{B3}^* \cdot \mu_{C1}^* - \mu_{C3}^* \cdot \mu_{B1}^*}{\mu_{B3}^* \cdot \mu_{C2}^* - \mu_{C3}^* \cdot \mu_{B2}^*} \quad (37)$$

$$P_3 = k_3 \cdot P_1 \quad \text{avec } k_3 = \frac{\mu_{B1}^* - \mu_{B2}^* \cdot k_1}{\mu_{B3}^*} \quad (38)$$

$$P_1 = \frac{1}{\mu_{A1}^* - (\mu_{A2}^* \cdot k_1 + \mu_{A3}^* \cdot k_3)} \ln \frac{\mu_{A1}^*}{\mu_{A2}^* \cdot k_1 + \mu_{A3}^* \cdot k_3} \quad (39)$$

422. Mode de calcul d'un couple de filtres standard

Sauf pour la détermination d'un couple particulier ou une très grande précision d'équilibrage et une optimisation maximale est requise, il est possible de définir le mode de calcul des masses superficielles des couples standard, compte tenu des résultats obtenus aux paragraphes précédents. Nous verrons au chapitre suivant que cette méthode de calcul permet d'obtenir des filtres équilibrés avec une précision meilleure que 1 %, quel que soit le côté de la bande passante envisagée tout en

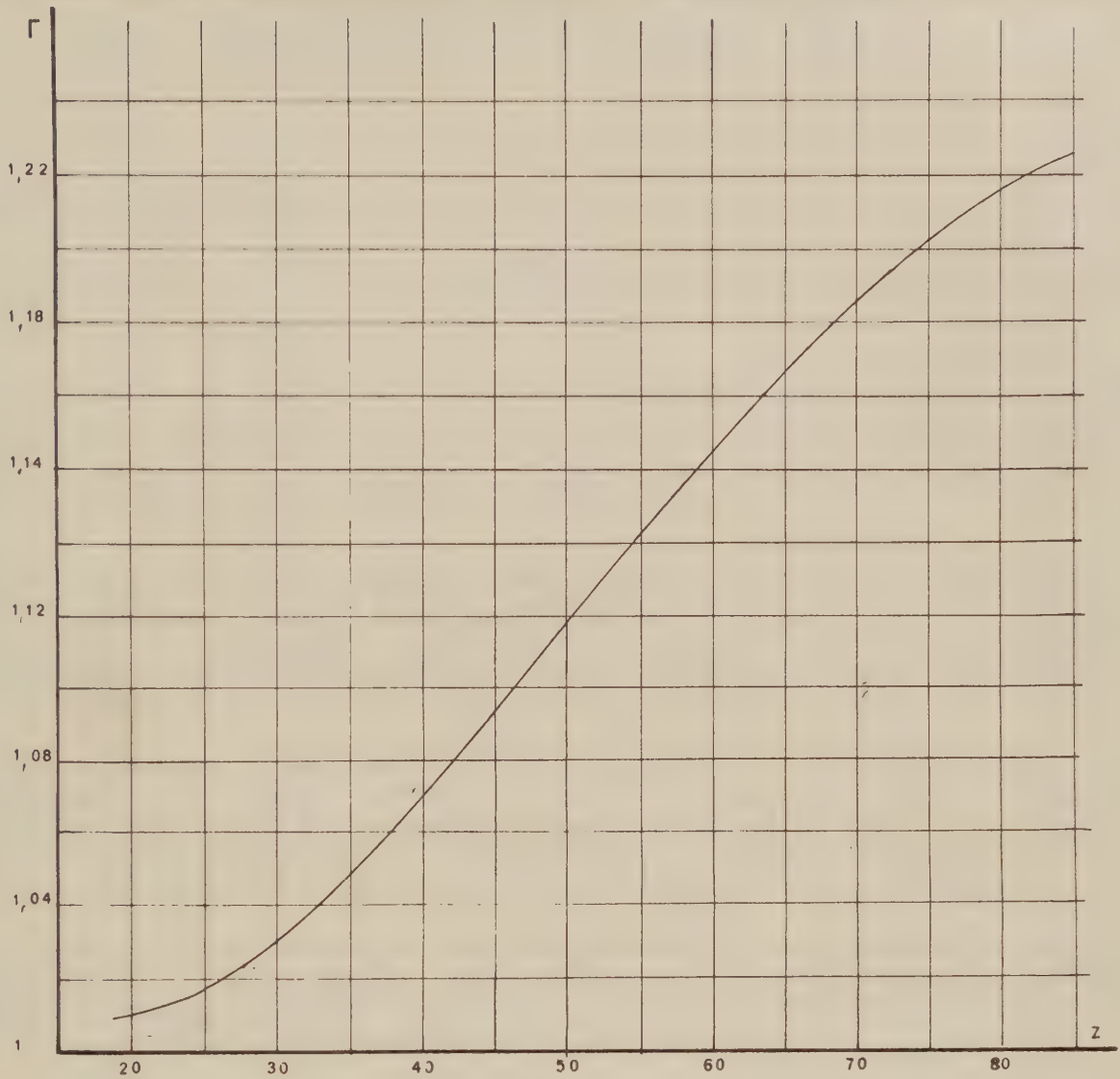


Figure 24

Abaque de correction des masses superficielles des filtres tenant compte de leur fluorescence

assurant un coefficient de transmission très supérieur à celui des filtres habituellement utilisés.

Soit :

$$P_1 = \frac{\Gamma \cdot P_1}{(\mu_{A1}^* \cdot p_1 - \mu_{Am}^* \cdot p_m) - \frac{(\mu_{B1}^* \cdot p_1 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m) + (\mu_{C1}^* \cdot p_1 - \mu_{Cm}^* \cdot p_m)}{(\mu_{B2}^* \cdot p_2 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m) + (\mu_{C2}^* \cdot p_2 - \mu_{Cm}^* \cdot p_m)} (\mu_{A2}^* \cdot p_2 - \mu_{Am}^* \cdot p_m)} \ln \dots$$

$$\dots \frac{\mu_{A1}^* \cdot p_1 - \mu_{Am}^* \cdot p_m}{(\mu_{B1}^* \cdot p_1 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m) + (\mu_{C1}^* \cdot p_1 - \mu_{Cm}^* \cdot p_m)} (\mu_{A2}^* \cdot p_2 - \mu_{Am}^* \cdot p_m)$$

$$\frac{(\mu_{B2}^* \cdot p_2 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m) + (\mu_{C2}^* \cdot p_2 - \mu_{Cm}^* \cdot p_m)}{(\mu_{B2}^* \cdot p_2 - \mu_{Bm}^* \cdot p_m) + (\mu_{C2}^* \cdot p_2 - \mu_{Cm}^* \cdot p_m)} (\mu_{A2}^* \cdot p_2 - \mu_{Am}^* \cdot p_m)$$

5 - FABRICATION DES FILTRES

51 - METHODES DE FABRICATION

Les considérations théoriques précédentes nous ont permis de mettre en évidence les précautions nécessaires à l'élaboration des filtres si l'on veut tirer le profit maximum de leur utilisation.

La fabrication de filtres équilibrés est aisée tant que l'on considère uniquement le critère de l'équilibrage, l'épaisseur pouvant, dans ce cas, être importante. Par contre, lorsque ces filtres sont optimisés, les valeurs des masses superficielles optimales qui doivent être respectées, varient dans le domaine spectral considéré entre environ 1 mg/cm^2 et 200 mg/cm^2 .

Malgré ces faibles quantités de matière à mettre en oeuvre, il est nécessaire que les filtres présentent une résistance mécanique et une inertie chimique suffisants afin de résister aux manipulations dans des conditions industrielles. Ces critères supplémentaires doivent être compatibles avec un mode de fabrication qui n'en rende pas l'exécution compliquée et onéreuse.

Pour ces raisons, la fabrication de filtres comprenant des éléments tels que : gaz rares, éléments très réactifs comme l'iode, ou radio-actifs, n'a pas été envisagée. Les études de fabrication de filtres ont donc porté sur tout les éléments de $Z = 20$ à $Z = 83$ à l'exception de l'iode et du Technecium, l'iode n'ayant toutefois été éliminé qu'après de nombreux essais infructueux.

L'élimination de ces éléments comme constituant de filtre a amené à élargir la bande passante correspondant à certaines raies. Il a été vérifié que l'élargissement de la bande passante n'amène pas d'interférences gênantes en ce qui concerne les problèmes d'analyse industrielle courants.

Pour la fabrication, trois techniques ont été envisagées : le laminage, les dépôts sur support transparent aux rayons X, l'incorporation de l'élément ou l'un de ses sels à une résine.

511. Laminage

Le laminage applicable à un grand nombre de métaux est une technique séduisante, cependant les gammes d'épaisseurs envisagées en limitent l'utilisation aux plus ductiles ou à ceux de numéro atomique élevé utilisés pour exécuter les filtres les plus épais.

Il est nécessaire que les feuilles soient obtenues en grande surface et qu'elles soient d'épaisseur homogène. Les tolérances industrielles de fabrication sur l'épaisseur moyenne sont de 5 à 10 %.

Par conséquent, l'obtention de feuilles minces par laminage nécessite l'utilisation de laminoirs spéciaux (Sendzimir), ces fabrications ne peuvent donc être exécutées que par des entreprises spécialisées.

La gamme de filtres qu'il est possible de fabriquer par cette méthode est assez restreinte. Pour cette raison, nos essais ont été volontairement limités et la méthode n'a pas été retenue comme méthode générale de fabrication.

512. Dépôt

Le principe consiste à déposer l'élément filtrant sur un substrat transparent aux rayons X, Beryllium pour les bas numéros atomiques ou Aluminium pour les numéros atomiques élevés. Nous avons également essayé la vaporisation sous vide et les dépôts électrolytiques.

5121. Vaporisation

La préparation correcte de couches minces sous vide et la reproductibilité des propriétés physiques de ces couches nécessitent un vide suffisant, des surfaces rigoureusement propres, un évaporateur de nature appropriée.

Etant donné le rendement de l'opération, les masses à évaporer sont de l'ordre de quelques grammes. Il s'avère impossible de volatiliser en une seule fois une masse aussi importante de métal sans rencontrer des difficultés de chauffage et l'occlusion des gaz résiduels provoque l'écaillage du dépôt. Nos essais ont montré qu'il est difficile d'obtenir en une seule fois des dépôts corrects dont l'épaisseur dépasse 0,4 μm .

Des essais de dépôts successifs ont été satisfaisants à la condition impérative de nettoyer soigneusement la surface du substrat avant chaque volatilisation afin d'éliminer toute pollution. Cependant, au-delà de 1,5 μm , on a constaté un écaillage.

Nous avons attribué ce phénomène aux tensions provoquées par les gaz résiduels occlus. Dans les mêmes conditions de dépôt, un recuit sous vide de 30 mn à 1.000°C a été effectué après chaque accroissement d'épaisseur voisin de 1 μm . Les résultats que nous avons obtenus ont confirmé l'hypothèse, le traitement effectué s'étant révélé efficace.

La fabrication de filtres en Ti, Va, Mn, Ca et Ce demanderait un nombre de volatilisations successives respectant ce processus variant entre 12 et 45, ce qui est absolument incompatible avec une fabrication industrielle.

5122. Dépôts électrolytiques

Nous avons essayé cette technique en remplacement des précédentes méthodes pour les éléments suivants : chrome, fer, cobalt, zinc.

Les bains et les conditions de dépôts électrolytiques de ces métaux sont déjà connus. Deux procédés peuvent être envisagés :

- l'obtention d'un dépôt sur support mince, l'ensemble constituant le filtre,
- l'obtention d'un dépôt sur support d'aluminium épais, dissout ensuite par une solution de soude. La feuille déposée est récupérée. Ce second procédé permet le dépôt électrolytique des éléments légers (Cr) sans obliger à utiliser un support en Beryllium.

Etant donné leur réactivité très grande avec les électrolytes, l'aluminium et le Beryllium doivent être préalablement protégés par un dépôt obtenu soit par volatilisation, soit par déplacement.

Ce procédé, susceptible de résoudre certains problèmes, est délicat de mise en oeuvre.

513. Enrobage

Les différentes méthodes préalablement essayées permettent d'obtenir des filtres répondant aux spécifications exigées. Elles sont cependant laborieuses et ne couvrent pas la totalité des filtres nécessaires, notamment en ce qui concerne les éléments non métalliques. L'enrobage est, au contraire, une technique très générale de mise en oeuvre simple qui peut s'appliquer à tous les éléments.

Le procédé consiste à agglomérer une poudre de l'élément constitutif du filtre ou de ses composés au moyen d'un liant convenable. L'élément constitutif du filtre peut se présenter sous forme d'élément pur, d'oxyde ou de sel. Le liant doit avoir les propriétés suivantes : faible coefficient d'absorption pour les rayons X, possibilité de constituer des films minces, inaltérabilité en présence des agents atmosphériques ou des sels constituant l'élément filtrant, robustesse et souplesse.

5131. Critères de choix des constituants des filtres

a) Choix du liant

Afin d'obtenir les seuils de dosage les plus proches possibles de ceux obtenus au moyen de matériaux purs massifs, en optimisant les autres propriétés, nous avons considéré attentivement le choix de la nature chimique des constituants des filtres.

Le choix de la résine est important car il conditionne les propriétés mécaniques et la résistance chimique des filtres obtenus. Pour ces raisons, nous avons étudié différents types de liants et divers modes d'incorporation des éléments :

- les liants hydrophyles (alcool polyvinylique, éther cellulosique, carboxyméthyl-cellulose) et les liants cellulosiques (collodion) permettent d'incorporer les éléments en solution aqueuse ou alcoolique, ce qui assure une parfaite homogénéité. Cependant, de tels liants présentent de graves défauts tels que manque de stabilité et incompatibilité entre le liant et le composé, formation de films perturbés, mauvaises propriétés mécaniques, solubilité faible nécessitant une quantité importante de résine, ce qui dégrade le contraste et, par conséquent, élève les seuils analytiques
- les araldites. Ces résines, dont il existe une grande variété, ont la propriété d'accepter des charges de toute nature puis de se polymériser sous l'action d'un catalyseur en formant un film extrêmement robuste et souple pour certaines d'entre elles. Plusieurs types de ces résines ont été essayés. Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec l'araldite AW 106 associée au durcisseur HY 953 U (Prochal) polymérisée à basse température (50° C) afin d'éviter la formation de bulles.

L'utilisation d'araldite, qui possède un pouvoir adhésif remarquable par ailleurs, a permis un perfectionnement important consistant à mouler la pâte obtenue par mélange de l'élément et de la résine entre deux feuilles de mylar (épaisseur 9 mm et 25 mm). Après polymérisation, ces deux feuilles restent solidaires du film et accroissent ses propriétés mécaniques de façon considérable. En outre, certains composés utilisés, qui ne réagissent pas avec la résine, sont altérés par l'atmosphère, l'enrobage n'isolant pas parfaitement le sel. Cette technique du "sandwichage" complète de façon extrêmement satisfaisante celle de l'enrobage et des filtres que nous avons fabriqués à partir de sels hygroscopiques, conservés depuis plus d'un an sans précautions particulières, ne présentent aucun signe d'altération.

b) Propriétés de la résine liée au rayonnement

Transmission du rayonnement

Comme nous l'avons montré au paragraphe 4212 b, il est théoriquement nécessaire de faire intervenir l'absorption du rayonnement par le liant dans un calcul rigoureux des conditions d'optimisation et d'équilibrage. Nous avons déterminé ces valeurs expérimentalement pour le Terphane et nous les avons comparées aux valeurs théoriques calculées à partir de la formule brute de ce composé afin d'étalonner la méthode.

Nous avons déterminé ensuite le coefficient d'absorption massique de l'araldite dont nous n'avons pu obtenir la formule brute. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau.

TABIEAU VI

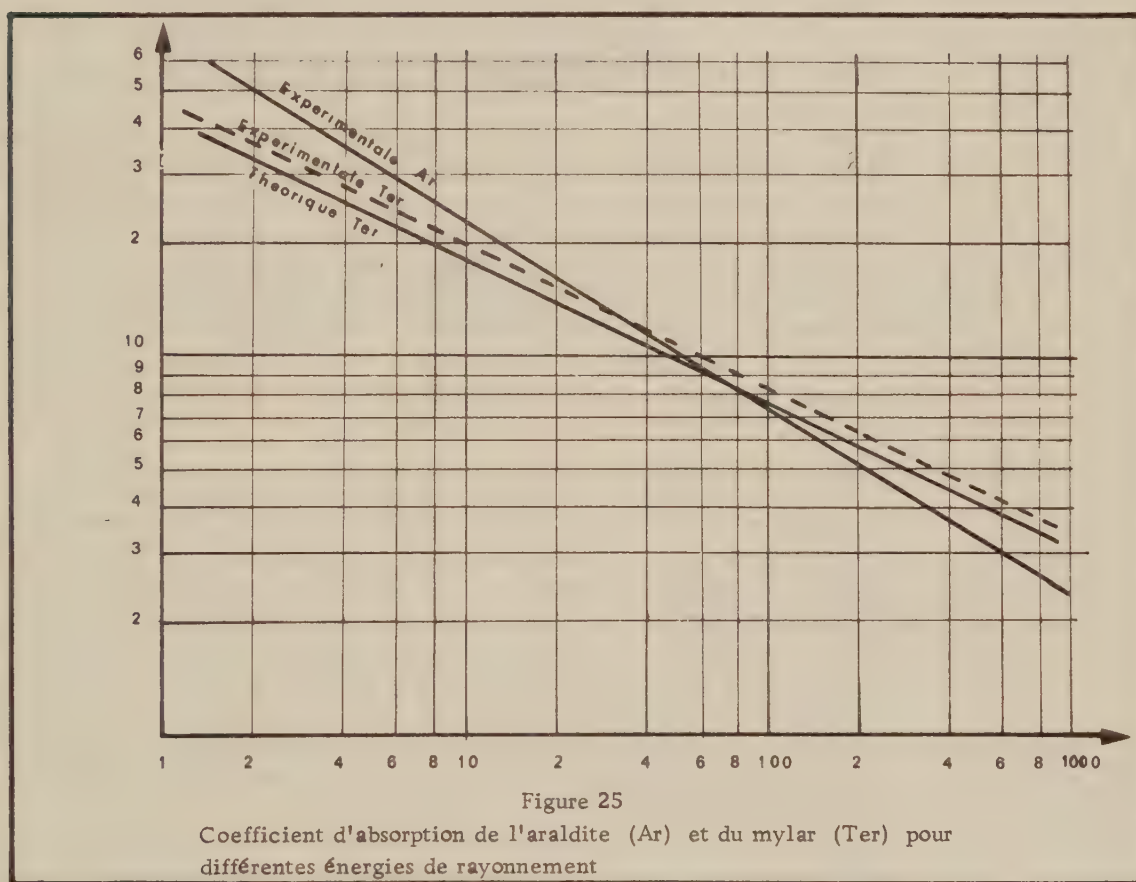
Raie expérimentale utilisée		Ca _{Kx}	Cu _{Kx}	Zr _{Kx}	Sn _{Kx}	Ba _{Kx}
Energie moyenne en KeV		3,7	8,0	15,7	25,1	32,0
Terphane	théorique	66,1	7,29	1,05	0,303	0,160
	expérimental	77,2	6,80	1,07	0,45	0,212
	expérimental	103,6	9,44	1,49	0,63	0,295
Araldite	expérimental	30,3	7,22	2,23	0,34	0,322
	expérimental	33	7,87	2,43	0,37	0,352

On constate un assez bon accord entre les valeurs théoriques et les valeurs calculées pour des raies dont l'énergie est comprise entre 8 et 16 KeV. Pour des énergies plus faibles ou plus élevées, il existe une différence que nous attribuons :

- à une collimation insuffisante du faisceau reçu par le compteur
- à l'utilisation d'un rayonnement qui n'est pas parfaitement monochromatique
- à une erreur sur la détermination de la densité exacte des matériaux (bulles, défauts d'épaisseur, etc ...)

Malgré ces causes d'erreurs correspondant aux conditions d'utilisation des filtres, nous avons considéré ces valeurs comme significatives dans les applications envisagées, et nous les avons utilisées pour l'établissement de l'abaque de détermination des valeurs de coefficients d'absorption massique en fonction de l'énergie du rayonnement (fig. 25).

Ces valeurs nous permettent de déterminer l'épaisseur maximale et minimale pratique des filtres.



Dégradation sous rayonnement

Il est connu que les produits organiques se dégradent et perdent leurs propriétés mécaniques, notamment après intégration d'une certaine dose de rayonnement.

Des essais effectués au Commissariat à l'énergie atomique sur des produits voisins ont montré que des doses intégrées de l'ordre de 10^5 Roëntgens n'affectaient pas sensiblement les propriétés mécaniques.

Un calcul approximatif nous fait estimer la dose reçue par un filtre durant cinq ans, sous irradiation permanente, pour une source d'Americium 241 à environ 10^5 Röntgens également. On peut en conclure que, dans les conditions d'irradiation considérée, il ne résulte aucun dommage perceptible.

c) Vieillissement chimique

L'incorporation de composés chimiques à la résine pourrait provoquer une dégradation due à un vieillissement chimique.

Des filtres ayant plus d'un an ne présentent aucune altération perceptible de leurs propriétés. Nous pouvons en conclure que cette cause d'altération est également sans effets.

d) Choix de la forme chimique et physique de l'élément à enrober

Comme nous l'avons montré au paragraphe 4.2.12 les éléments étrangers provenant des sels de l'élément filtrant utilisés ont une influence sur l'équilibrage des filtres dont on doit tenir compte lors du calcul des conditions. Malgré cette correction, nous avons choisi avec soin la forme chimique de l'élément utilisé afin d'éviter des corrections trop importantes qui seraient préjudiciables à la transmission et, par conséquent, aux seuils analytiques.

Nos critères de choix de la forme chimique peuvent être résumés ainsi :

- il est toujours préférable d'utiliser des éléments purs afin d'éviter la présence d'atomes étrangers, de diminuer la masse à enrober et, par conséquent, la quantité de résine nécessaire, ce qui permet d'obtenir la transmission maximale.
- lorsque, en raison de l'agressivité de l'élément choisi envers la résine (métalloïdes, métaux alcalins), il est impossible de l'utiliser pur, le composé choisi devra présenter les propriétés suivantes: stabilité, numéros atomiques et concentration des éléments combinés dans la molécule les plus faibles possibles, afin d'éviter les quantités prohibitives de sel incompatibles avec une faible quantité de résine.

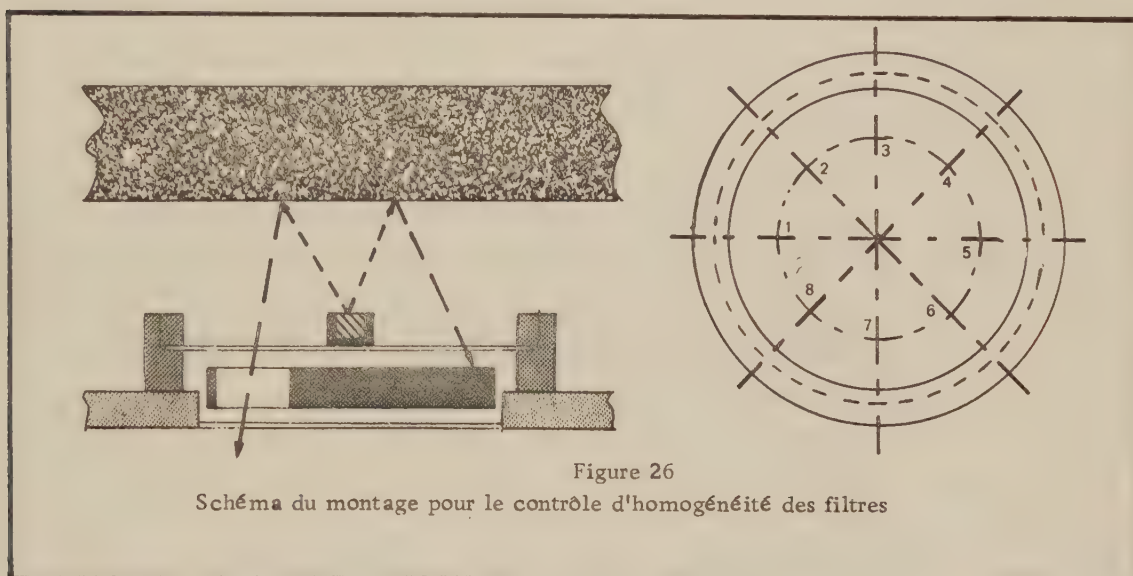
Pour ces raisons, les composés les plus recommandés sont les carbonates, oxydes, nitrates, carbures, nitrures, etc ...

Les éléments ou composés devront être réduits en poudre très fine afin de constituer avec le liant une laque où les grains seront parfaitement dispersés. L'homogénéité est d'autant meilleure que la granulométrie est plus fine. Cependant, des poudres dont le centre de gravité de la courbe granulométrique se situe vers $10\mu\text{m}$ et dont la coupure est à $40\mu\text{m}$ (Tamis de 400 Tyler) donnent d'excellents résultats.

5132. Comparaison des performances obtenues pour les différents modes de fabrication

Nous avons fabriqué des filtres par les trois méthodes indiquées et nous avons comparé les performances obtenues.

Nous avons effectué une détermination d'homogénéité par absorption de rayonnement selon la géométrie et pour les emplacements indiqués figure 26 au moyen de deux collimateurs des diamètres respectivement égaux à 4 et 10 mm.



Les résultats obtenus sur une série de 8 mesures pour chacune des 5 paires de filtres C_u et N_i destinés au dosage du Zn, la raie du cuivre étant prise comme raie à éliminer, sont indiqués tableau (VII). En outre, nous avons vérifié simultanément la qualité de l'équilibrage pour la surface globale.

Nous avons défini l'écart d'équilibrage (exprimé en pourcentage) comme le rapport de la différence des mesures effectuées avec chacun des filtres à la valeur de la mesure moyenne pour un rayonnement situé en dehors de la bande passante, soit :

$$\epsilon = \frac{2 (N_1 - N_2)}{N_1 + N_2} \times 100$$

pour un couple de filtres parfaitement équilibrés sur une raie donnée

$$\epsilon = 0.$$

TABLEAU VII

	Filtres fabriqués par électrolyse		Filtres fabriqués par laminage		Filtres fabriqués par enrobage	
	Collimateur		Collimateur		Collimateur	
	$\phi 4$	$\phi 10$	$\phi 4$	$\phi 10$	$\phi 4$	$\phi 10$
$\sigma \%$	8,8	2,5	4,0	4,0	2,3	1,65
Erreur pour un intervalle de confiance de 95 %	20,8	5,9	9,5	9,5	5,4	3,9
Ecart global d'équilibrage	6,0		3,0		1,5	

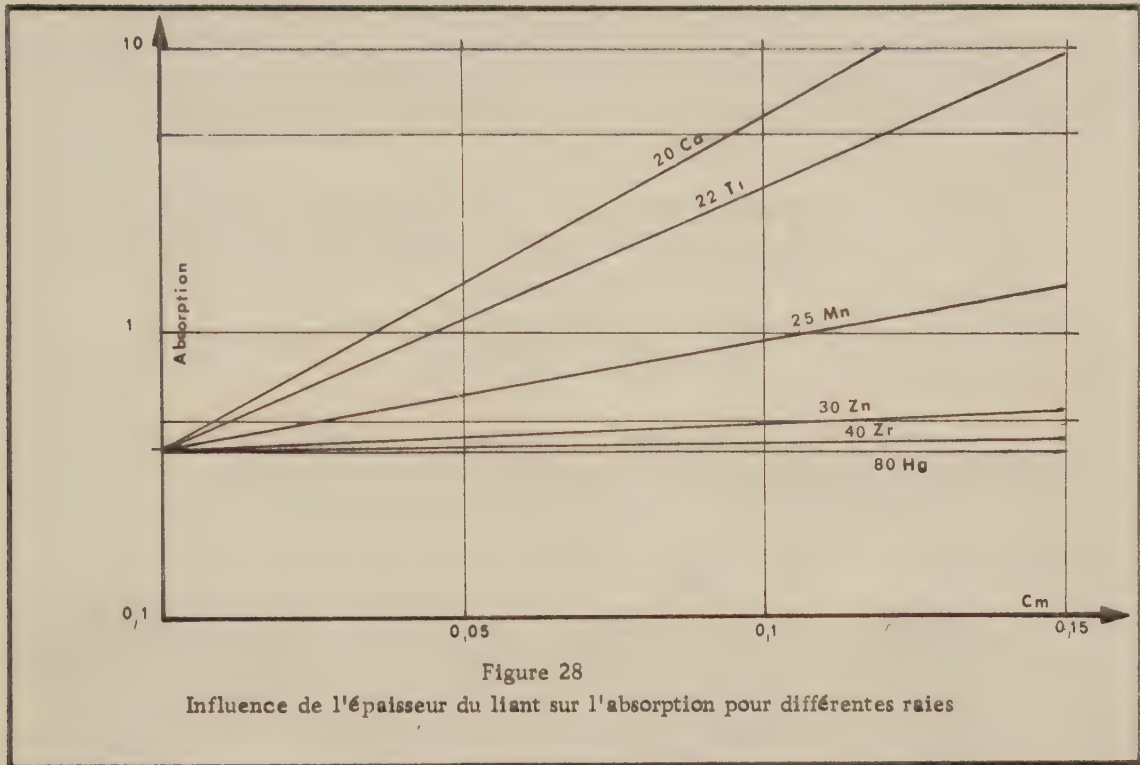
On constate que :

- les filtres obtenus par électrolyse présentent une forte hétérogénéité à petite échelle; pour des surfaces plus grandes, l'hétérogénéité est sensiblement réduite et atteint des valeurs acceptables
- l'hétérogénéité des filtres laminés est indépendante de l'échelle considérée, les résultats sont supérieurs à ceux obtenus pour des filtres électrodéposés à petite échelle, mais inférieurs pour des surfaces plus grandes
- les filtres obtenus par enrobage présentent, quelle que soit l'échelle considérée, une homogénéité nettement supérieure à celle obtenue par les deux autres méthodes de fabrication
- la qualité de l'équilibrage est considérablement améliorée dans cas de filtres obtenus par enrobage.

La supériorité de la technique de l'enrobage est indiscutable, que l'on considère la facilité de fabrication ou les performances obtenues, cette technique a donc été retenue pour toutes les fabrications de filtres.

5133. Limitation de la technique de l'enrobage

La technique d'enrobage limite les performances des filtres, ceci d'autant plus que l'élément considéré est léger et que le sel utilisé est complexe. Par ailleurs, la quantité de liant utilisé et son influence sur la transmission n'est pas négligeable dans ces conditions. En effet, le pouvoir d'enrobage de la résine considérée est d'environ 40 % en volume et l'épaisseur minimale pratiquement réalisable est de 1/10 de mm. Or, le coefficient d'absorption du liant augmente considérablement avec la longueur d'onde (voir figure 28).



Le calcul de la masse du composé de l'élément filtrant donne en posant :

P poids de l'élément filtrant en g.cm^{-2}

l épaisseur du filtre en cm

V_A volume de l'araldite + durcisseur

P_B masse spécifique de l'élément à enrober

f fraction de l'élément contenu dans le composé C

$$P = \frac{l \cdot C \cdot f \cdot P_B}{V_A \cdot P_B + C}$$

L'erreur commise dans la détermination de P est donc égale à :

$$\frac{dP}{P} = \frac{dl}{l} + \frac{df}{f} + \frac{dC}{C} \cdot \frac{V_A \cdot P_B}{V_A \cdot P_B + C} + \frac{dP_B}{P_B} \cdot \frac{1}{(V_A \cdot P_B + C) f l} + \frac{dV_A}{V_A} \cdot \frac{1}{(V_A \cdot P_B + C) f l}$$

L'examen de cette relation permet de constater que l'erreur totale est d'autant plus faible que l'erreur sur l'épaisseur est plus faible et que le volume de liant lors de la préparation est plus important, la précision sur la détermination de f et de P_B n'est pas accessible, ces valeurs étant relevées dans des tables. Cependant, on peut noter que plus la valeur de f est élevée, meilleure est la précision sur ces paramètres d'où l'intérêt à choisir des sels à très forte concentration cationique.

Par ailleurs, f , C , P_B croissent en général avec le numéro atomique. Si l'on respecte les critères fixés au départ, l'erreur due à ces paramètres diminuera l'erreur maximale, se rencontrera par conséquent pour les bas numéros atomiques. Le calcul a été effectué dans le cas du calcium et on trouve :

$\frac{dl}{l} = 10^{-2}$ pour un moule à pression exécuté en acier traité (figure 2) et une épaisseur de filtre de 0,1 mm

$$\frac{df}{f} \simeq 10^{-4} \quad \frac{dC}{C} \simeq 10^{-5} \quad \frac{df}{f} \simeq 3.10^{-3} \quad \frac{dVA}{V_A} \simeq 10^{-3}$$

L'erreur sur l'épaisseur est donc prépondérante et c'est ce paramètre qui doit être particulièrement étudié.

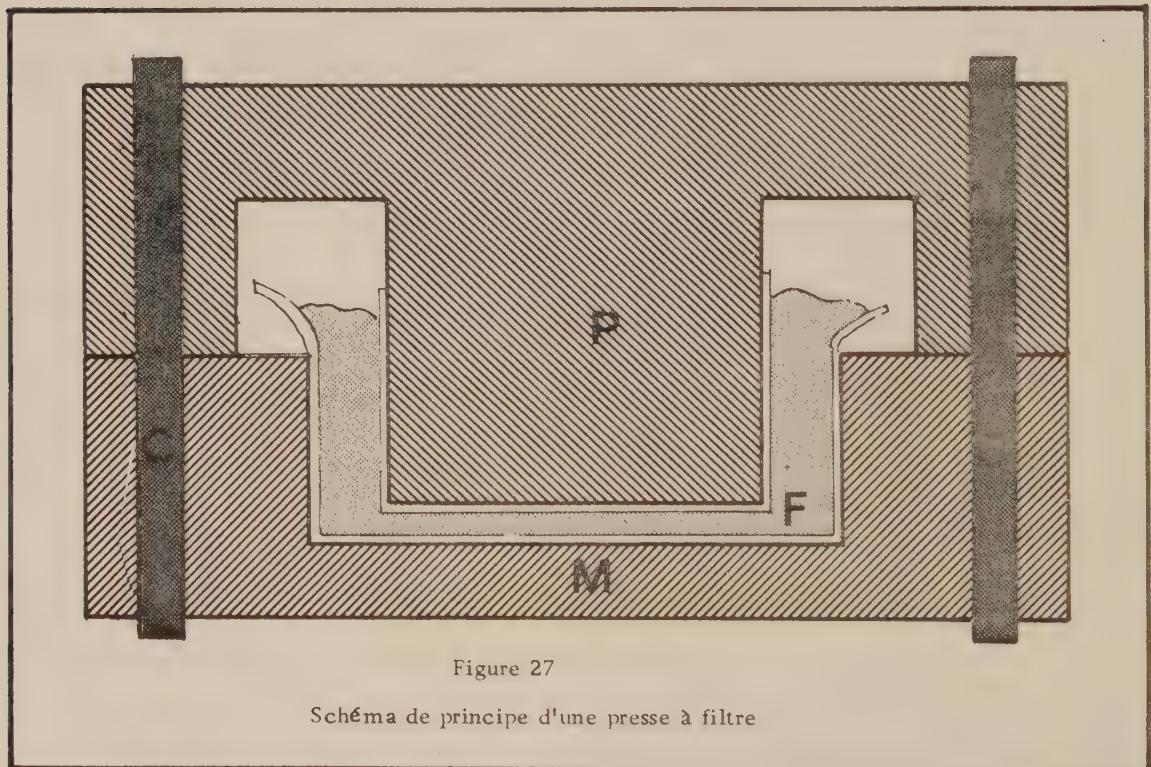


Figure 27

Schéma de principe d'une presse à filtre

Si l'on considère l'écart à l'équilibrage ϵ pour une interférence $\Delta_i = \beta \sqrt{N_B}$ on peut écrire :

$$\epsilon = \frac{2 (1 - \exp(-\mu_{B1}^* \cdot \Delta P_1)) \exp(-\mu_{B1}^* \cdot P_1) \beta \sqrt{N_B}}{(1 + \exp(-\mu_{B1}^* \cdot \Delta P_1)) \exp(-\mu_{B1}^* \cdot P_1) \beta \sqrt{N_B}}$$

Cette fonction est continuellement décroissante, par conséquent l'augmentation de la quantité de liant permet de diminuer l'écart à l'équilibrage, cependant il faut considérer l'influence de l'augmentation d'épaisseur sur l'erreur de dosage. En posant $k_2 = \exp(-\mu l)$ l'atténuation provoquée par le liant, l étant l'épaisseur du liant et μ son coefficient d'absorption linéaire pour la raie considérée le signal

$$N_s = \eta \sqrt{N_B}$$

$$\epsilon = \exp(\mu l) \frac{\sqrt{\eta + 2}}{\eta} + \frac{1 - \exp(-\mu_{B1}^* P_1 \Delta l) \exp(-\mu_{B1}^* P_1) \beta}{\eta k_a}$$

d'où

$$\frac{d\epsilon}{dl} = \mu \cdot \exp(\mu l) \frac{\sqrt{\eta + 2}}{\eta} + \exp \frac{(-\mu_{B1}^* P_1 \Delta l) \beta \cdot \mu_{B1}^* P_1 \cdot \Delta l \cdot \exp(-\mu_{B1}^* P_1)}{\eta k_a l^2}$$

soit

$$l^2 = - \frac{\beta \mu_{B1}^* P_1 \Delta l}{k_a \mu \sqrt{\eta + 2}} \exp(-\mu_{B1}^* P_1 \Delta l + \mu l)$$

la fonction ϵ ne passe pas par un minimum car l^2 est toujours positif et les paramètres de second membre sont tous positifs. La valeur minimale de l'erreur est donnée pour $l = 0$. Par conséquent, on a intérêt à utiliser la quantité minimale possible de liant.

Pour des raisons pratiques il n'est pas possible d'obtenir des épaisseurs inférieures à 0,1 mm. Pour cette épaisseur, l'absorption due au liant est comprise entre 20 % et 1 % pour les raies allant de $\text{Ca } \kappa_a$ à $\text{Zr } \kappa_a$, il est en outre nécessaire de faire intervenir le coefficient d'absorption de la résine dans la détermination des masses superficielles des filtres.

Par contre pour des éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui du Zirconium, il est possible d'adopter des épaisseurs de 0,4 mm l'absorption étant inférieure à 5 %. L'influence en étant faible, il n'est plus nécessaire de tenir compte du coefficient d'absorption de la résine dans la détermination des masses superficielles.

Si l'on considère l'influence de l'épaisseur de résine sur la variation de l'erreur pour les raies de différents éléments, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs, on peut constater également que pour les éléments de numéro atomique supérieur au Zirconium, l'épaisseur de liant n'est pas critique, car elle a une influence assez faible sur l'erreur (fig. 27), par contre pour les éléments légers, l'épaisseur minimale doit toujours être utilisée.

5134. Examen de la fluorescence des filtres

Malgré l'optimisation qui tient compte de son action, la fluorescence des filtres excitée par la raie analytique comme il a été montré au paragraphe 3132, a une influence sur le signal car elle abaisse le contraste en excitant le filtre le plus absorbant, ce qui par conséquent élève les seuils analytiques.

Soit N_1 et N_2 les taux de comptages théoriques après filtrage par chacun des deux filtres. Le contraste théorique C_t est égal à :

$$C_t = \frac{N_1}{N_2}$$

Soit N_f le taux de comptage dû à la fluorescence. Le contraste pratique est :

$$C_p = \frac{N_1}{N_2 + N_f}$$

$N_T = N_2 + N_f$ étant le taux de comptage réellement obtenu après filtrage par le filtre dont la fluorescence est excitée.

La fluorescence de chacun des filtres due à une raie interférente se compensant sensiblement, nous avons déterminé expérimentalement uniquement l'influence de la raie analytique.

Nous avons mesuré la valeur de C_p pour la raie du Zn filtrée par un couple Ni - Cu.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$$N_1 = 2385 \text{ c/s nets}$$

$$N_T = 642 \text{ c/s} \quad \text{d'où} \quad C_p = \frac{2345}{642} = 3,72$$

Les tables d'absorption donnent : $C_T = 6,85$

$$\text{d'où l'on déduit : } N_f = \frac{N_1 (C_t - C_p)}{C_t \cdot C_p} = 293 \text{ c/s} \quad N_2 = 349 \text{ c/s}$$

On constate que la contribution de la fluorescence est très élevée et sensiblement égale à la valeur de la raie atténuée par le second filtre.

L'influence sur la mesure par différence de l'intensité de la raie sera égale à :

$$N_t = N_1 - N_2 = 2035 \text{ c/s}$$

$$N_p = N_1 - (N_2 + N_f) = 1743 \text{ c/s}$$

soit une diminution de 14,4 % de la valeur du paramètre analytique N_p . La fluorescence du filtre sous l'effet de la raie analytique amène donc une diminution de la sensibilité.

Cette diminution est d'autant plus importante que l'énergie de la raie est élevée et le numéro atomique des filtres croissant car d'une part le rapport des coefficients d'absorption au niveau de la raie analytique diminue, alors que le rendement de fluorescence du filtre excité croît.

Influence de la variation de N_f

D'après les relations 30 et 31 du paragraphe 4212, on voit que N_f , N_1 et N_2 sont fonction de l'intensité I_0 caractérisant la raie analytique, c'est-à-dire de la concentration de l'élément à doser, par conséquent :

- C_p contraste pratique reste indépendant des variations de I_0
- N_t mesuré par différence reste proportionnelle à I_0

Nous avons vérifié ceci expérimentalement pour la raie du Zn filtrée par un couple Ni-Cu. Dans cet essai, une série de papiers filtres imbibés de $SO_4 Zn$ en solution à teneurs croissantes, ont été fabriqués. Le bruit de fond mesuré sur un papier sans zinc ayant été déduit, les résultats sont les suivants :

TABLEAU VIII

C = teneur en $Cl_2 Zn$	Comptage avec filtre Cu	Comptage avec filtre N_i	C_p	N_t
1 g/cm ³	4 430 c/s	1 196 c/s	3,71	3 234 c/s
0,5 g/cm ³	2 385 c/s	642 c/s	3,72	1 743 c/s
0,2 g/cm ³	1 185 c/s	318 c/s	3,73	867 c/s

La relation entre N_t et la teneur en $Cl_2 Zn$ est sensiblement linéaire.

Finalement la fluorescence du filtre aura pour effet une diminution de la sensibilité des dosages.

On constate cependant que le rapport $\frac{N_t}{C}$ croît légèrement lorsque la concentration C décroît, cet effet est dû à la différence de contribution de la fluorescence des deux filtres excités par le rayonnement de la source retrodiffusé.

52 - FABRICATION DES FILTRES

En fonction des critères étudiés un certain nombre de filtres ont été fabriqués par la méthode de l'enrobage. Les résultats sont reportés dans le tableau VIII

On doit noter que les valeurs des masses superficielles ont été déterminées par les relations 26 et 27 et que les filtres ont été équilibrés et vérifiés pour une raie interférente d'énergie inférieure à la raie analytique considérée, la durée de comptage est de 100 s.

TABLEAU IX

Elément à doser	Raie interfé- rente	Filtres	Poids super- ficiels théoriques mg/cm ²	Source	Ecart à l'é- quilibrage filtres non corrigés	Poids corrigés	Ecart à l'é- quilibrage filtres corrigés
24 Cr	V	V Ti	3,58 4,02	238 Pu	3 %	3,457 3,910	1 %
26 Fe	Mn	Mn Cr	4,28 4,76	238 Pu	2,6 %	4,407 4,910	0,89 %
27 Co	Fe	Fe Mn	4,78 5,31	238 Pu	2,6 %	4,945 5,495	0,90 %
28 Ni	Fe	Co Fe	5,35 5,88	238 Pu	2,6 %	5,531 6,112	0,88 %
29 Cu	Ni	Ni Co	6,04 6,64	238 Pu	1,8 %	6,181 6,802	0,90 %
30 Zn	Cu	Ni Cu	7,23 6,58	238 Pu	1,8 %	7,537 6,835	0,90 %
41 Nb	Zr	Sr Y	19,30 17,95	210 Pb	1,3 %	21,277 19,765	0,87 %
42 Mo	Zr	Zr Y	19,51 20,76	210 Pb	1,2 %	21,36 22,85	0,80 %
47 Ag	Pd	Pd Mo	25,61 32,42	210 Pb	5 %	28,70 36,65	3,3 %
48 Cd	Ag	Pd Mo	28,97 36,67	210 Pb	5 %	32,66 41,67	3,3 %
50 Sn	In	Ag Pd	34,99 36,83	210 Pb	1,1 %	39,67 42,01	0,75 %
51 Sb	Sn	Ag Cd	38,36 36,44	210 Pb	1,3 %	44,75 42,72	0,87 %
53 I	Sb	In Sn	43,42 41,25	210 Pb	1,2 %	51,13 48,42	0,80 %
79 Au	Ir	W Ta	156,93 162,79	57 Co	0,95 %	206,98 223,34	0,75 %

521. Filtres non corrigés

5211. Bande passante normale

On remarque que l'erreur d'équilibrage diminue avec l'augmentation du numéro atomique, moins vite cependant que ne laisse prévoir le calcul, cependant, cette variation est normale car l'erreur totale est la somme de l'erreur sur le comptage (écart type $< 0,3 \%$), de l'erreur sur la pesée qui diminue avec le numéro atomique, de l'erreur d'équilibrage qui diminue dans le même sens ; dans le cas présent cette erreur est essentiellement due à la méthode calcul du filtre et à l'erreur absolue sur le calibrage en épaisseur qui reste constante. Pour les numéros atomiques supérieurs à 30, l'erreur de comptage et l'erreur de calcul deviennent prépondérantes.

5212. Influence de l'élargissement de la bande passante

a - Cas de Ag et Cd

En ce qui concerne le dosage de l'argent et du cadmium, on constate une augmentation de l'écart à l'équilibrage provoquée par l'élargissement de la bande passante qui accepte alors une fraction plus importante du rayonnement retroréfléchi. Dans le cas de l'argent, l'élargissement de la bande passante est inévitable, le couple idéal étant le couple Ru/Tc, or, de ces deux éléments, l'un est très difficile à se procurer, l'autre le technécium est un radioélément, en ce qui concerne le cadmium le couple Rh Ru est le meilleur, la bande passante a été élargie car ces matériaux sont rares et coûteux.

L'erreur d'équilibrage peut être compensée par l'adjonction d'un filtre additionnel au détriment du contraste. Ce filtre peut être constitué soit par un dépôt, soit par augmentation de l'épaisseur de résine (voir calcul paragraphe 4212 d). Dans les deux cas le dépôt par volatilisation d'un métal tel que l'aluminium ou le titane, obligerait à des épaisseurs trop importantes, les métaux déposés sont donc les métaux constituant le filtre lui-même. Les masses déposées sont pour le dosage de l'argent $1,6 \text{ mg/cm}^2$ de molybdène, pour le dosage du cadmium $1,8 \text{ mg/cm}^2$ de molybdène, après correction l'écart à l'équilibrage a été ramené respectivement à $1,1 \%$ et 1% .

Par la suite, il est possible de corriger l'erreur en diminuant la quantité de l'élément contenu dans le filtre le plus absorbant afin d'améliorer le comptage. Les filtres auront donc pour valeur de la masse superficielle corrigée Pd/Ag $24,33 \text{ mg/cm}^2$, Pd/Cd $27,52 \text{ mg/cm}^2$.

b - Cas de Au

Par contre, en ce qui concerne l'or, la bande passante n'admet que la raie Au $K_{\alpha 1}$ et on constate une amélioration très nette de l'écart d'équilibrage.

c - Etude de l'élargissement de la bande passante

Les précédentes observations nous ont amenés à étudier plus complètement l'influence de l'élargissement de la bande passante en choisissant le cas particulier de l'isolement de la raie Ba K des raies parasites Sb K et $P_{\alpha 1}$ K.

Le couple de filtre idéal serait le couple Tellure, Iode, les difficultés de fabrication présentées par le filtre d'iode obligent à élargir la bande passante, le Xenon et le Cesium ne pouvant être également utilisés, le second filtre est exécuté en carbonate de Baryum.

Les résultats d'équilibrage sont reportés dans le tableau suivant.

TABLEAU X

Filtres		μ Sb K α		μ Pm K α		μ Ba K α		Observations								
Te		12,57		23,47		39,62		Valeurs données en cm ² g ⁻¹								
Ba		15,58		28,52		9,16		$\frac{M_{\text{Ba K}\alpha \text{ Te}}}{M_{\text{Ba K}\alpha \text{ Ba}}} = 4,325$ $\frac{M_{\text{Ba K}\alpha \text{ Te}}}{M_{\text{Ba K}\alpha \text{ I}}} = 5,07$								
I		13,284		24,977		7,809										
Couple	Equilibrage sur Sb K α					Equilibrage sur Pm K α					Equilibrage moyen (Sb Pm) K α					
	m	ϵ Sb	ϵ Pm	R	S/B	m	ϵ Sb	ϵ Pm	R	S/B	m	ϵ Sb	ϵ Pm	R	S/B	
	Te	52,09	1,15	2,11	5,3	3,84	51,72	10 ⁻²	10 ⁻⁴	5,25	4,05	51,84	8,36	8,58	5,29	4,12
	Ba	42,02	10 ⁻⁴	10 ⁻²			42,56					42,36	10 ⁻³	10 ⁻³		
Te	52,09	2,8	1,4	5,36	4,05	52,24	4,5	8,2	5,37	4,30	52,25	3	2,4	5,39	4,33	
I	49,30	10 ⁻⁴	10 ⁻²			49,09	10 ⁻³	10 ⁻⁴			49,21	10 ⁻³	10 ⁻³			

avec m = masse superficielle en mg/cm^2

ϵ = écart d'équilibrage

R = rapport des signaux pour la raie utile

S/B = rapport signal sur bruit en prenant une raie interférente d'intensité égale à la raie utile

Ces résultats permettent d'observer que :

- si le rapport des coefficients d'absorption pour la raie utile diminue fortement lorsque l'on élargit la bande passante, le rapport des signaux est sensiblement constant,
- sauf si une seule raie interfère, il est préférable d'effectuer un équilibrage moyen des filtres car l'écart à l'équilibrage reste faible, le rapport des signaux reste sensiblement constant, par contre, le rapport signal sur bruit est nettement amélioré pour un couple à bande passante élargie. Pour un couple normal l'amélioration est moins sensible.
- l'équilibrage sur la raie d'énergie supérieure à celle de la bande passante est toujours meilleur que sur la raie d'énergie inférieure.

522. Filtres corrigés

Les résultats obtenus au moyen de filtres calculés selon les critères de la relation 40 en négligeant cependant l'influence du liant pour les numéros atomiques supérieurs à celui du Zirconium, permet une amélioration notable de l'écart à l'équilibrage. Ils ont été rapportés dans la dernière colonne du tableau IX. Les résultats que nous avons obtenus sont supérieurs à l'amélioration que l'on pouvait escompter d'une meilleure définition des critères d'équilibrage, compte tenu des autres causes d'erreur et l'on doit en attribuer une partie à un affinement de notre technique opératoire.

53 - RESUME DES CONDITIONS GENERALES DE FABRICATION DES FILTRES

On peut en conclure que la fabrication de filtres équilibrés doit obéir aux impératifs suivants :

- l'enrobage est le mode de fabrication le plus souple, donnant les meilleurs résultats
- le calcul des masses superficielles d'éléments filtrants doit être effectué avec les critères du signal maximum et de l'équilibrage moyen corrigé du coefficient Γ afin d'obtenir l'écart type minimum sur la différence des mesures compte tenu du rapport signal sur bruit
- l'élément doit être utilisé de préférence à l'état pur, lorsque c'est impossible, le composé doit avoir la plus grande concentration en ion filtrant
- la quantité de liant doit être aussi faible que le permettent les conditions de fabrication.

6. APPLICATIONS ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

Après construction d'une petite série d'appareils basée sur les critères dégagés lors de l'analyse du problème, nous avons contrôlé expérimentalement la concordance entre les options choisies et les résultats.

Nous avons ensuite tenté de préciser les modes opératoires permettant de tirer le meilleur profit de la méthode à travers des essais effectués sur des matériaux industriels.

61 - ESSAIS DU MATERIEL

Nous avons déterminé expérimentalement la concordance entre les performances prévues et celles réellement obtenues en ce qui concerne :

- la reproductibilité
- l'importance du bruit de fond

611. La reproductibilité

Le reproductibilité de la mesure dépend des variations dans le temps des caractéristiques de la sonde. Les paramètres en cause sont : la géométrie de la mesure, du positionnement de l'échantillon, des filtres, du détecteur et les valeurs de gain du préamplificateur et d'alimentation haute tension du photomultiplicateur.

Le positionnement de l'ensemble échantillon-filtres par rapport au détecteur et à la source est reproductible sans précautions particulières la position précise des filtres étant déterminée par encliquetage. Par conséquent, pour un même échantillon, la température étant constante, des mesures espacées de plusieurs heures, voire plusieurs jours doivent donner des résultats dont la dispersion correspond à la loi statistique normale qui régit ces comptages.

Les essais effectués sur les 2 têtes comportant respectivement le compteur proportionnel et le compteur à scintillation ont donné les résultats reportés ci-après.

Le tableau comporte :

- les conditions de préparation de l'échantillon
- la reproductibilité théorique calculée à partir des considérations statistiques sur le comptage
- la reproductibilité expérimentale constatée pour le nombre d'essais indiqués
- la contribution des 2 paramètres temps et condition de mesure à la reproductibilité expérimentale.

Le paramètre "conditions de mesure" tient compte de toutes les autres erreurs d'origine expérimentale : dérive due au vieillissement et aux variations de température, erreur de positionnement géométrique de l'échantillon, de la source et des filtres.

TABLEAU XI

	Compteur à scintillation		Compteur proportionnel		
	avec filtres	sans filtres	avec filtres	sans filtres	sans filtres
raie analytique	Cu K 1,2	Cu K 1,2	Zn K 1,2	Zn K 1,2	Ca K 1,2
sources	$^{147}\text{Pm}/\text{Al}$ 0,5 Ci	$^{147}\text{Pm}/\text{Al}$ 0,5 Ci	^{238}Pu 10m Ci	^{238}Pu 10mCi	T/Ti 3,5 Ci
précompte	$9 \cdot 10^4$ c	$9 \cdot 10^4$ c	$9 \cdot 10^4$ c	$9 \cdot 10^4$ c	$9 \cdot 10^4$ c
taux de comptage moyen	15 600 c/s	26 000 c/s	1 800 c/s	3 000 c/s	930 c/s
nombre d'essais	5	20	20	20	20
R théorique	0,04 %	0,028 %	0,11 %	0,075 %	0,25 %
R expérimental	2 %	1,67 %	0,65 %	0,43 %	0,68 %
R temps	1,17 %	1,4 %	0,14 %	0,15 %	0,1 %
R mesure	1,3 %	0,9 %	0,62 %	0,40 %	0,62 %

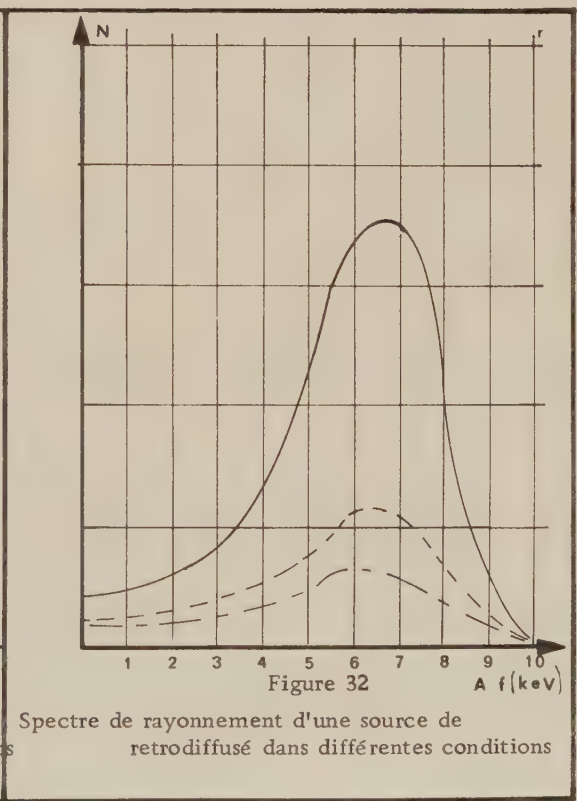
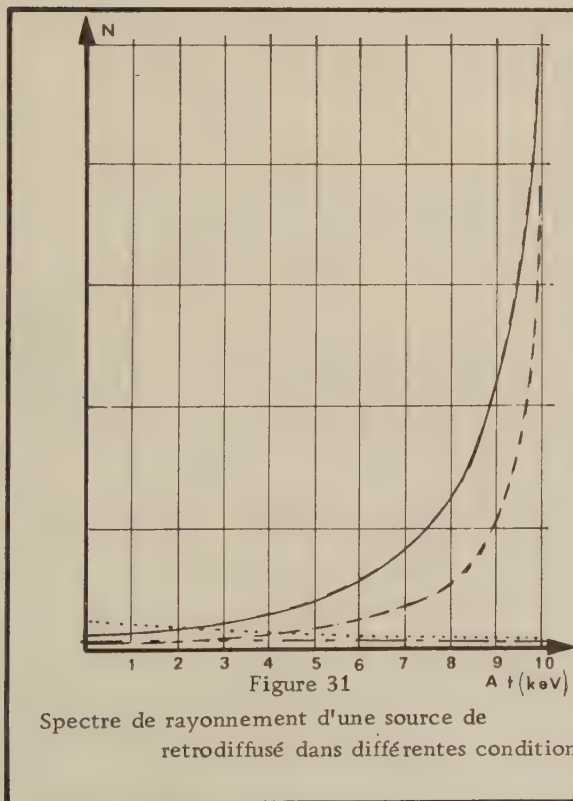
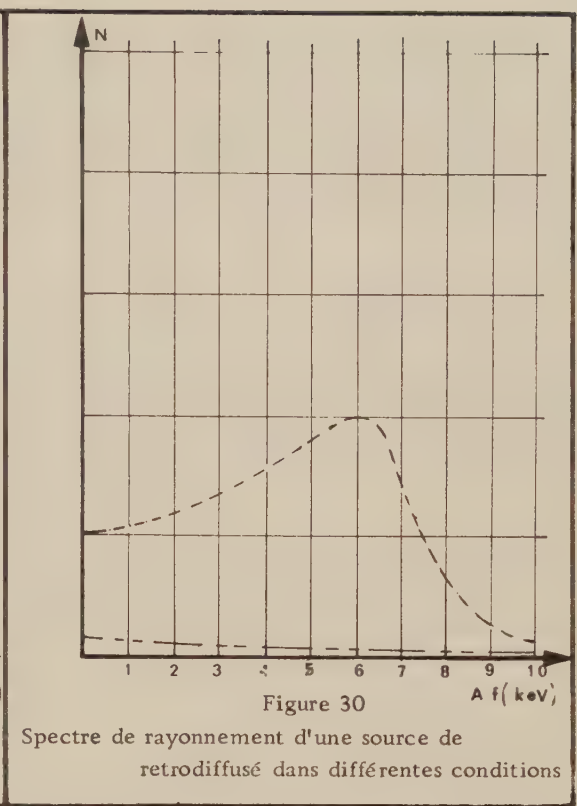
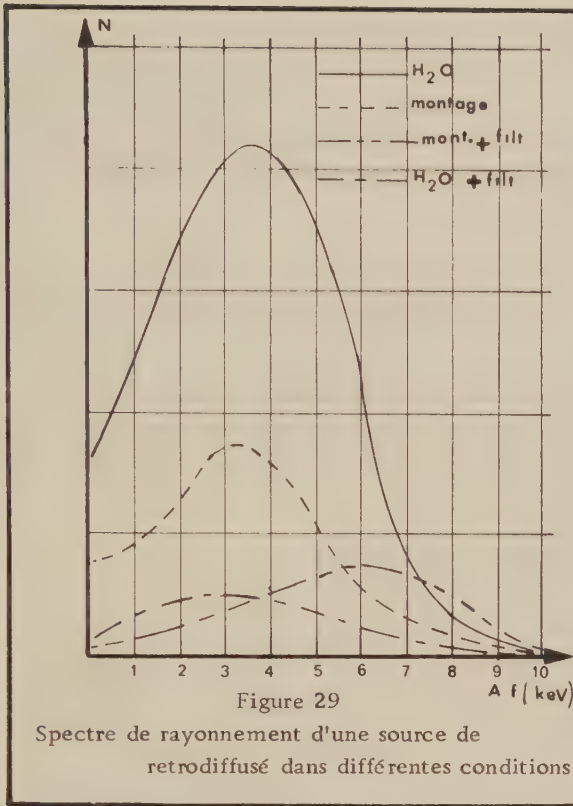
On peut en conclure que la reproductibilité, de l'ordre de 1 %, est bonne particulièrement en ce qui concerne les mesures effectuées au moyen de la tête à compteur proportionnel. Cependant on doit noter que la reproductibilité est meilleure lorsque la raie analytique est d'énergie plus élevée et légèrement inférieure lorsque l'on utilise des filtres équilibrés, car l'erreur due aux conditions géométriques est légèrement plus importante.

On doit également observer que les mesures effectuées à comptage prédéterminé ont l'inconvénient d'augmenter considérablement l'erreur sur la détermination du temps dès que le taux de comptage atteint une valeur élevée, cette constatation conjuguée avec celles du paragraphe 4242 doit faire rejeter cette façon de procéder.

Les résultats confirment largement les performances que nous nous étions fixées lors de la définition de l'appareil en ce qui concerne la tête à compteur proportionnel. Les résultats obtenus avec un compteur à scintillation ne sont pas tout à fait aussi favorables. Ils sont encore acceptables pour un appareil industriel compte tenu de son domaine d'application et des qualités propres aux compteurs proportionnels.

612. Bruit de fond

Lors de l'exposé sur les critères de CURRIE, nous avons mis en évidence l'importance du bruit de fond sur la qualité des mesures. Etant donné son importance, nous étendrons d'ailleurs cette notion au paragraphe 623, mais des premières conclusions, nous avons déjà tiré des lignes directrices quant à la conception de l'appareil.



Ces essais ont été effectués au moyen de la tête comportant le compteur à scintillation, les résultats, du fait du bruit de fond électronique plus élevé, étant plus défavorables que ceux obtenus avec le compteur proportionnel. Elle a pour but de vérifier le niveau des bruits de fond retrodiffusés par le montage, l'échantillon et l'action des filtres sur celui-ci en considérant l'utilisation de différentes sources.

Les essais ont été exécutés pour différentes raies analytiques, le relevé du taux de comptage en fonction de l'atténuation $N = f(A)$ ce qui correspond à un déplacement de la bande passante électronique a été effectué dans différents cas de mesure afin de connaître la participation de l'électronique, des sources et d'une matrice correspondant à 100 cm³ d'eau permutée sur le signal. L'eau était contenue dans un récipient à fond de Mylar de 9 µm d'épaisseur. Dans chacun des cas on a déterminé l'intensité du rayonnement retrodiffusé par :

- le montage et l'air en l'absence de filtres
- 100 ml d'eau en l'absence de filtres
- le montage et l'air avec un couple de filtre
- 100 ml d'eau avec un couple de filtre

Les courbes obtenues ne correspondent pas à des raies de fluorescence même lorsque celles-ci en ont l'allure. Il s'agit du retrodiffusé par effet COMPTON, son amplitude est fonction de la densité et du numéro atomique du milieu vers lequel rayonne la source lorsqu'aucune raie de fluorescence n'y est excitée. Son maximum correspond à la raie d'excitation. Les courbes, suivant les sources utilisées, ne sont à considérer que dans certaines limites de l'atténuation, zones où se trouvent les pics de fluorescence des éléments pour lesquels le rayonnement émis par la source a le meilleur rendement d'excitation.

On constate des anomalies au niveau des bandes passantes sur les courbes obtenues avec des filtres. Lorsque l'énergie des maxima du rayonnement excitateur est beaucoup élevée que celle correspondant à la bande passante, le phénomène est inappréciable (cas du 147 Pm/Al avec filtres, pour dosage du Cu et du T/Zr avec filtres pour dosage du Fe). Par contre, lorsque ces énergies sont voisines, étant donné la dispersion en énergie par retrodiffusion COMPTON, une partie relativement importante du maximum retrodiffusé se trouve dans la bande passante (cas du T/Ti, du 55 Fe et de la raie de 26 KeV du 241 Am).

En comparant les résultats obtenus au moyen de sources de rayonnement de freinage Pm/Al (maximum vers 20 KeV), T/Ti (max. 4,5 KeV) à ceux obtenus au moyen de sources monochromatiques 241 Am (26 KeV), 55 Fe (5,9 KeV), on observe qu'à activité X égale le rayonnement retrodiffusé est toujours moins élevé pour ces dernières. Par ailleurs, dans tous les cas grâce à l'adoption de la géométrie judicieuse étudiée au paragraphe 4221, le rayonnement retrodiffusé par le montage est 2 à 5 fois plus faible que celui retrodiffusé par une matrice légère telle que l'eau. Le rayonnement retrodiffusé est d'autant plus faible que l'énergie du rayonnement excitateur est plus basse, le rayonnement d'excitation étant plus absorbé par le milieu.

Dans tous les cas, on constate l'amélioration importante du niveau de bruit de fond apportée par l'utilisation des filtres. Cette amélioration est d'autant plus sensible que la largeur de bande du sélecteur est relativement importante.

Bien que la valeur du signal soit abaissée par l'utilisation de filtres, la diminution considérable du bruit de fond permet d'améliorer le rapport signal sur bruit d'un facteur compris entre 5 et 30 selon les conditions.

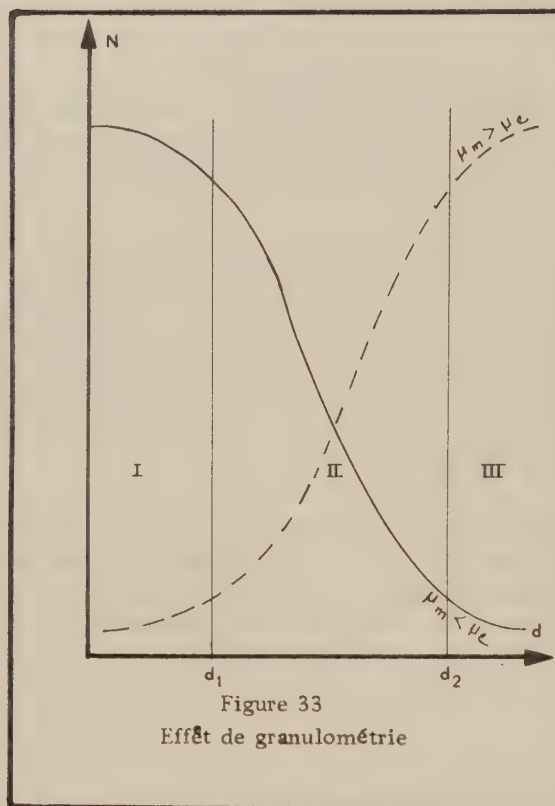


Figure 33
Effet de granulométrie

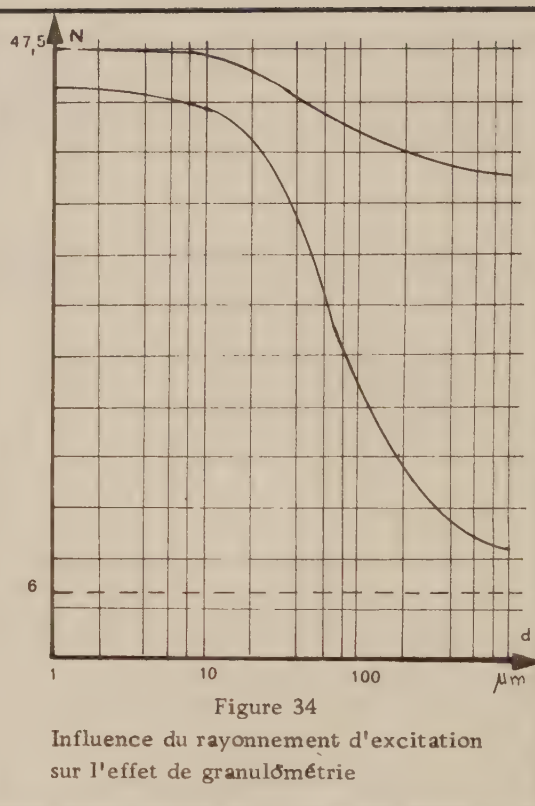


Figure 34
Influence du rayonnement d'excitation
sur l'effet de granulométrie

Il est cependant possible d'estimer rapidement les valeurs de d_1 et d_2 pour lesquelles l'intensité du rayonnement a varié de moins de 10 % par rapport aux valeurs constantes par les relations empiriques de Claissé et Samson (Réf.

$$d_1 = \frac{1}{5 \left[C (\mu_{OA} + \mu_{AA}) + (1 - C) (\mu_{Om} + \mu_{Am}) \right]}$$

$$d_2 = \frac{10}{C (\mu_{OA} + \mu_{AA}) + (1 - C) (\mu_{Om} + \mu_{Am})}$$

si ϕ est le diamètre des particules $\phi = \frac{2}{3} \bar{d}$

Il apparait que pour une concentration donnée dans un mélange binaire, ces limites seront fonction de l'énergie du rayonnement d'excitation. Il sera par conséquent théoriquement possible, pour s'affranchir de l'effet de granulométrie, d'agir sur deux paramètres : la granulométrie du milieu ou la nature de la source d'excitation.

Cependant la deuxième méthode n'est pas toujours souhaitable, car si l'utilisation d'un rayonnement d'excitation d'énergie plus élevée modifie les valeurs de d_1 et d_2 il dégrade la sensibilité absolue. A titre d'exemple, nous avons déterminé les conditions de contrôle de sable de verrerie : dosage de Fe_2O_3 (200 ppm) dans la silice. Les résultats obtenus en c/s par % sont reportés dans le tableau XII. Ils ont permis de tracer les courbes de la figure 34.

TABLEAU XII

Granulométrie (centre de gravité de la courbe granulométrique)										
	5	40	48	97	800	om	Am	OA	AA	C
10 mCi ²³⁸ Pu	47,5	44	43,5	41,5	37,5	23	190	400	350	210 ⁻⁴
25 mCi ²⁴¹ Am	45	35,5	33,5	25	10	3,2	190	60	350	

On constate que :

- les ordres de grandeur des résultats expérimentaux correspondent assez précisément aux résultats de calcul en ce qui concerne les limites granulométriques de la zone de transition.
- l'utilisation d'un rayonnement d'énergie plus élevée déplace effectivement les limites de la zone de transition mais ce déplacement est de l'ordre de 20 % pour une énergie double alors que la différence de signal entre les deux palliers a quadruplé.

En conséquence, dans toute la mesure du possible, il est souhaitable de rebroyer les échantillons pour les amener à une granulométrie moyenne inférieure à d_1 , cette opération permettant d'obtenir un signal stable de valeur plus élevée pour une activité donnée.

622. Épaisseur sensible

La relation de Blokhin met en évidence l'influence de l'épaisseur sur l'intensité du signal. Pour que celui-ci devienne indépendant de l'épaisseur il faut qu'elle dépasse une certaine valeur appelée fréquemment épaisseur limite ou encore épaisseur à saturation. Nous préférons introduire la notion d'épaisseur sensible qui peut se définir ainsi :

- épaisseur à partir de laquelle la variation d'épaisseur n'a plus d'influence détectable sur le signal. Cette définition plus large contient implicitement la notion de seuil de détection qui est liée aux conditions de mesure.

Nous avons donc été amenés à reconsidérer le calcul de ce paramètre en fonction des critères introduits par cette nouvelle définition.

6221. Détermination de l'épaisseur sensible théorique

Cette épaisseur sensible est influencée par de nombreux paramètres et notamment par

- l'énergie du rayonnement excitateur
- la densité de l'élément à doser et de la matrice
- la concentration de l'élément à doser
- les numéros atomiques de l'élément à doser et de l'élément constituant la matrice.

Il est cependant important de déterminer dans les cas pratiques la valeur de cette épaisseur. Il est possible d'envisager deux cas pour un rayonnement d'excitation monochromatique :

- le cas simplifié où il n'est pas tenu compte du rayonnement retrodiffusé
- le cas où il est tenu compte de la contribution du rayonnement retrodiffusé, car on constate expérimentalement des épaisseurs sensibles plus importantes que celles déterminées par l'autre mode de calcul.

Soit :

μ_0 coefficient d'absorption linéaire total du rayonnement d'excitation
 μ_1 coefficient d'absorption linéaire total du rayonnement de fluorescence
 C concentration de l'élément à doser
 ρ masse spécifique

A et B sont les indices désignant respectivement les paramètres se rapportant à l'élément à doser et à la matrice.

$$\mu_0 = \mu_{0A} \rho_A C_A + \mu_{0B} \rho_B (1 - C_A)$$

$$\mu_1 = \mu_{1A} \rho_A C_A + \mu_{1B} \rho_B (1 - C_A)$$

En toute rigueur, pour que la mesure ne soit plus perturbée par une augmentation d'épaisseur de l'échantillon, il faut que l'augmentation de l'intensité du rayonnement de fluorescence provoquée par cette variation soit inférieure au niveau de détection L_D .

Si on appelle l l'épaisseur supplémentaire et x l'épaisseur sensible, on obtient :

$$\frac{KI_0}{\mu_0 + \mu_1} [1 - \exp - (\mu_0 + \mu_1) l] \exp - (\mu_0 + \mu_1) x \leq k_\alpha^2 + 2\sqrt{2} k_\alpha \sqrt{\frac{K}{\mu_0 + \mu_1}} I_0 [1 - \exp - (\mu_0 + \mu_1) x]$$

Si l'épaisseur l est très grande ($l \approx \infty$), comme par ailleurs K_α^2 est toujours faible (< 10) devant l'autre terme, on peut écrire la relation simplifiée :

$$\frac{KI_0}{\mu_0 + \mu_1} \exp - (\mu_0 + \mu_1) x \leq 2\sqrt{2} k_\alpha \sqrt{\frac{K}{\mu_0 + \mu_1}} I_0 [1 - \exp - (\mu_0 + \mu_1) x]$$

soit en posant $\exp - (\mu_0 + \mu_1) x = Y$

$$\frac{K^2 I_0^2}{(\mu_0 + \mu_1)^2} Y^2 + 8k_\alpha^2 \frac{KI_0}{\mu_0 + \mu_1} Y - 8k_\alpha^2 \frac{KI_0}{\mu_0 + \mu_1} = 0$$

$$Y = \frac{-4(\mu_0 + \mu_1) k_\alpha^2}{KI_0} \pm 2\sqrt{2} k_\alpha \sqrt{\frac{2 + KI_0}{\mu_0 + \mu_1}}$$

Les différents paramètres sont toujours positifs, l'équation présente donc toujours des racines réelles, le déterminant étant toujours positif. L'équation présente d'autres part toujours une racine positive.

On en tire l'épaisseur sensible x

$$x = \frac{\ln \frac{-4(\mu_0 + \mu_1)k_a^2 \pm 2\sqrt{2}k_a \sqrt{\frac{2 + KI_0}{\mu_0 + \mu_1}}}{KI_0}}{\mu_0 + \mu_1}$$

Dans le cas où l'on tient compte du rayonnement retrodiffusé en considérant que sa partie utile est le rayonnement diffusé à 180° après le premier choc COMPTON, son énergie sera égale alors à :

$$E_d = h\nu_d = \frac{1}{1 + 2 \frac{h\nu}{m_0 c^2}} h\nu$$

Le coefficient total d'absorption sera égal à μ le rendement de fluorescence à et le rendement de retrodiffusion sera égal à R , l'intensité du rayonnement de fluorescence à la surface de l'échantillon sera alors égale à :

$$I = KI_0 \int_0^d \exp-(\mu_0 + \mu_1)x \cdot dx + K_d RI_0 \int_0^d \int_{l=d}^{l=\infty} \left[\exp-(\mu_0 l) \exp-\mu_0(1-x) \right] dl \cdot dx$$

$$I = I_0 \left[\frac{K}{\mu_0 + \mu_1} + \frac{K_d R}{(\mu_0 + \mu_1)(\mu_0 + \mu_d)} \right] \left[1 - \exp-(\mu_0 + \mu_1)d \right]$$

$$\text{d'où l'on tire en posant } I_0 \left[\frac{K}{\mu_0 + \mu_1} + \frac{K_d R}{(\mu_0 + \mu_1)(\mu_0 + \mu_d)} \right] = A$$

$$d = \frac{\ln \frac{-4k_a^2 \pm 2\sqrt{2}k_a \sqrt{2+A}}{A}}{\mu_0 + \mu_1}$$

On constate que contrairement à ce qui est habituellement admis selon les critères considérés dans ces calculs, l'épaisseur sensible n'est pas indépendante de l'intensité du rayonnement d'excitation.

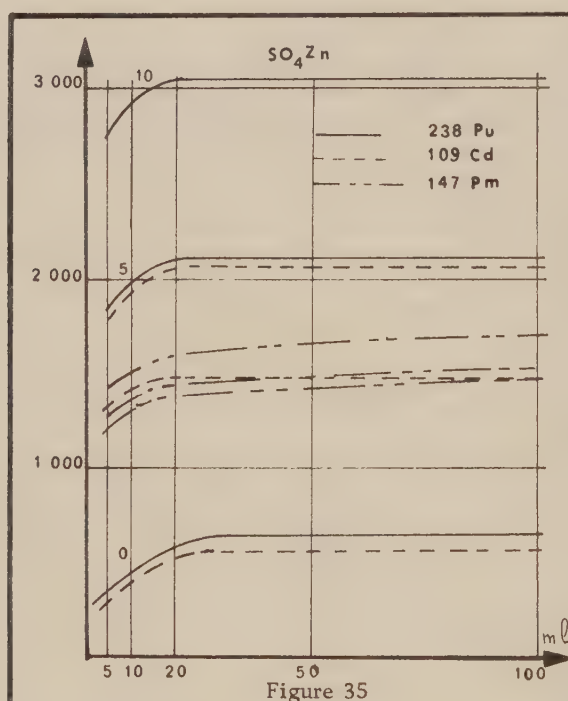
Fréquemment dans la pratique on admet que l'épaisseur sensible est dépassée lorsque une variation importante d'épaisseur ne provoque pas une variation de signal supérieure à 1 %. Selon ce critère l'épaisseur sensible est indépendante de l'intensité du rayonnement d'excitation. Cependant, en cas de mesures très précises, nous avons montré qu'il est nécessaire de vérifier si son influence est bien nettement inférieure à la précision que l'on s'est fixé en tenant compte de l'action du rayonnement primaire retrodiffusé. Par souci de simplification, nous n'avons considéré ici que l'influence du rayonnement retrodiffusé primaire sur la raie analytique, mais dans le cas d'utilisation de filtres il faut également envisager l'augmentation de la perturbation par excitation de leur fluorescence.

6222. Vérification expérimentale

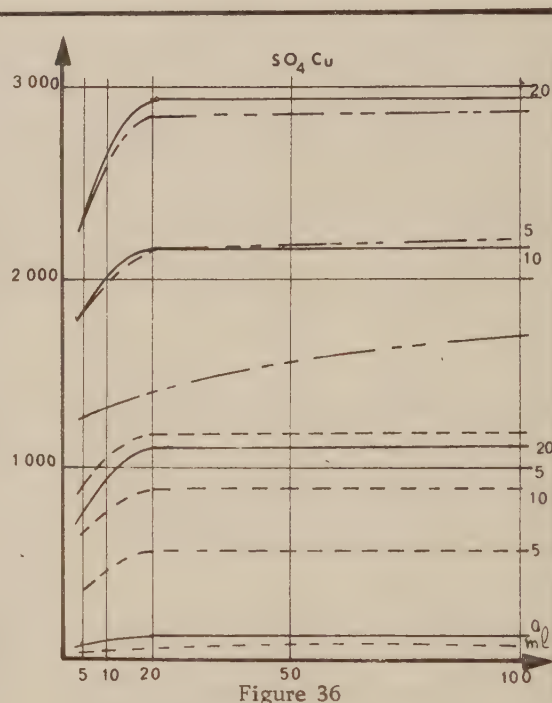
Nous avons vérifié expérimentalement les conclusions auxquelles la démonstration du paragraphe 6222 nous a amenés. Les vérifications ont été effectuées pour les rayonnements d'excitation monochromatiques et polychromatiques (rayonnements de freinage) pour une matrice légère (eau) où le phénomène doit se révéler le plus sensible.

Des solutions de différents éléments à différentes concentrations ont été versées dans un godet à fond de mylar (épaisseur $9 \mu\text{m}$). Les mesures ont été effectuées pour des quantités égales à 5, 10, 20, 50 et 100 ml, ce qui correspond respectivement à des épaisseurs de 1,6 - 3,2 - 6,4 - 16 et 32 mm. Les erreurs égales à 0,6 % dans tous les cas correspondent à un intervalle de confiance de 95 %.

Les figures (35 et 36) mettent en évidence la variation du signal en fonction de la quantité de solution pour différentes concentrations.



Variation du signal en fonction de l'épaisseur pour différentes concentrations



Variation du signal en fonction de l'épaisseur pour différentes concentrations

Afin de pouvoir comparer les différentes sources entre elles, les courbes ont été ramenées à un même taux de comptage. Ces courbes ne permettent qu'une appréciation qualitative, les déterminations quantitatives ont été effectuées au moyen des valeurs numériques obtenues.

Dans le cas d'excitation au moyen d'une raie monochromatique, les calculs effectués au moyen de la relation du paragraphe (6221) nous donnent les résultats portés dans le tableau XIII où ils sont comparés aux résultats expérimentaux.

TABLEAU XIII

		Sources monochromatiques		Sources polychromatiques	
		238 Pu	109 Cd	147 Pm/Al	147 Pm/Céram
Valeur calculée sans contribution retro-diffusée	Cr	5 mm		-	-
	Zn			-	-
Valeur calculée avec contribution du retrodiffusé	Cr	5,5 mm		-	-
	Zn			-	-
Valeur expérimentale sans filtres	Cr	6,4 mm (5g/l)	10,6 mm (5g/l)	32 mm (20g/l)	32 mm (20g/l)
	Zn	5,2 mm	6,4 (10g/l) à 10,6 (5g/l)	16 mm (20g/l)	32 mm (20g/l)
	H ₂ O	9,6 mm	non mesurable	non mesurable	non mesurable
Valeur expérimentale avec filtres	Cr	5 mm		-	6,5 mm

Ces résultats obtenus suggèrent les observations suivantes :

- Comme on pouvait s'y attendre, l'influence de la concentration de l'élément dissout sur l'abaissement de l'épaisseur sensible est d'autant plus grande que son numéro atomique est élevé ou que l'énergie de la raie d'excitation est plus basse.
- Par contre, en ce qui concerne les sources de rayonnement monochromatique, les résultats expérimentaux ne confirment pas les résultats du calcul même en faisant intervenir la contribution du rayonnement retrodiffusé

Pour les sources de rayonnement de freinage notamment, la valeur de l'épaisseur sensible est considérablement relevée et ceci d'autant plus que l'étalement du spectre est plus grand (Pm/Al flux maximum $15 \text{ KeV} < E < 30 \text{ KeV}$ - Pm/Céram $20 \text{ KeV} < E < 45 \text{ KeV}$).

Ainsi l'expérience confirme assez mal les relations théoriques définissant l'épaisseur sensible en ce qui concerne les sources monochromatiques et les résultats ne concordent plus pour les sources de rayonnement de freinage. Or, dans les relations théoriques il n'a été envisagé que la première diffusion COMPTON, car nous avons admis que si l'énergie du rayonnement d'excitation est suffisamment proche du seuil d'excitation, l'énergie du rayonnement retrodiffusé devient insuffisante pour exciter la fluorescence après la première diffusion.

En fonction des résultats obtenus et de cette remarque, on peut envisager deux hypothèses :

- pour les rayonnements primaires utilisés, plus énergiques, le rayonnement retrodiffusé est encore efficace après plusieurs diffusions,
- la dégradation énergétique due à l'effet COMPTON est telle qu'une fraction importante du rayonnement primaire est amenée à une énergie comprise dans la bande passante électronique.

Or, nous constatons que l'utilisation de filtres équilibrés améliore les résultats de façon sensible notamment en ce qui concerne les sources de rayonnement de freinage. Cette amélioration confirme l'hypothèse qu'une part notable du rayonnement retrodiffusé a bien une énergie comprise entre les limites définies par la bande passante électronique du sélecteur. Les filtres, en limitant physiquement la bande passante, éliminent une grande partie de ce rayonnement retrodiffusé. Cette remarque permet d'expliquer l'écart constaté entre les résultats du calcul et les résultats expérimentaux dans le cas de la détermination de l'épaisseur sensible sans usage de filtres, ceux-ci ramènent la détermination expérimentale à une valeur très proche de celle donnée par les calculs. Ils permettent par conséquent d'effectuer les dosages sur des quantités plus faibles de matière.

623. Critères d'utilisation des filtres équilibrés

L'utilisation des filtres équilibrés nous oblige à revenir sur la définition des conditions de CURRIE. Nous profiterons de cette occasion pour y introduire la notion de sensibilité ; en effet, le taux de comptage n'est pas la grandeur que l'on désire appréhender, le résultat significatif dans notre cas étant la concentration.

6231. Rappel de la détermination des conditions de CURRIE : introduction des notions de concentration et de droite d'étalonnage

$$N = N_1 + N_b \quad \text{avec } N \text{ mesure globale, } N_1 \text{ signal net et } N_b \text{ bruit de fond}$$

$$\text{d'où l'on tire } N_1 = (N + N_b) - N_b$$

$$\text{la variance de la mesure sera donc égale à } \sigma_{N1}^2 = N_1 + 2\sigma_{Nb}^2$$

$$\text{quand } N_1 \rightarrow 0 \quad \sigma_0^2 = 2\sigma_{Nb}^2$$

d'où l'on tire la valeur du taux de comptage pour laquelle on peut affirmer que compte tenu des conditions de mesure le corps à doser est absent, cette valeur est appelée niveau critique L_c . Si k_α est le coefficient déterminant l'intervalle de confiance :

$$L_c = k_\alpha \cdot \sqrt{2} \sqrt{N_b}$$

Nous pouvons introduire maintenant une nouvelle notion, qui n'apparaissait pas dans la littérature; lorsque l'on effectue des dosages on procède habituellement par comparaison avec une droite d'étalonnage (un changement convenable de variable permet éventuellement d'obtenir une droite si la réponse n'est pas linéaire). Or, en fonction des conditions d'étalonnage, cette droite de la forme $N_1 = AC + B$ présente une certaine variance σ_{Nb}^2 du terme B , identifiable à un bruit de fond. Dans l'opération dosage, on identifiera le résultat de la mesure à un point de cette droite :

$$N_1 + N_b \equiv N_1 + N_B \quad \text{soit } N_1 = N_1 + N_b - N_B$$

d'où l'on tirera

$$\sigma_o^2 = \sigma_{NB}^2 + \sigma_{Nb}^2$$

$$\text{soit } L_c = k_a \sqrt{N_b + \sigma_{NB}^2}$$

dans ce cas

$$\sigma_{NB}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} \cdot \frac{1}{n-2}$$

n étant le nombre de points ayant servi à déterminer la droite de régression. Sous cette réserve, les autres conditions de CURRIE prendront une forme identique à celle de la littérature, ainsi le niveau de détection s'écrira :

$$L_D = k_a^2 + 2 k_a \sqrt{N_b + \sigma_{NB}^2}$$

Cependant, pour ces conditions ce qui intéresse l'expérimentation, c'est la concentration correspondant aux taux de comptage ainsi déterminé, il sera donc nécessaire d'introduire la sensibilité $S = \frac{\Delta N}{\Delta C}$ et L_D deviendra :

$$L_{D(c)} = \frac{k_a^2 + 2 k_a \sqrt{N_b + \sigma_{NB}^2}}{S}$$

On déterminera le seuil de dosage L_{QC} pour une erreur maximale ϵ fixée à l'avance, S étant la pente de la droite de régression :

$$L_{D(c)} = \frac{1 + \sqrt{1 + 4 (\sigma_{NB}^2 + N_b) \left(\frac{\epsilon^2}{k_a^2} - \frac{\sigma_s^2}{S^2} \right)}}{2 \left(\frac{\epsilon^2}{k_a^2} - \frac{\sigma_s^2}{S^2} \right)}$$

6232. Détermination des seuils avec utilisation de filtres équilibrés

Nous pouvons étendre maintenant ces notions à l'utilisation de filtres équilibrés.

La mesure correspondant à l'étalonnage $\Delta N' = \Delta N_1 + N_B - N_B$

et celle correspondant à la mesure $\Delta N = \Delta N_1 + N_b - N_b$

on aura donc $\Delta N_1 = \Delta N_1 + N_b - N_b + N_B - N_B$

mais les mesures s'effectuant pour chacun des filtres sur le même échantillon dans les mêmes conditions ne sont pas indépendantes par conséquent :

$$\sigma_{Nb}^2 = \frac{N_b + N_b}{2} = N_b \qquad \sigma_{NB}^2 = \frac{\sigma_{NB}^2 + \sigma_{NB}^2}{2} = \sigma^2$$

d'où l'on tirera $L_c = k_a^2 \sqrt{N_b + \sigma_{NB}^2}$

et $L_D = \frac{k_a^2 + 2k_a \sqrt{N_b + \sigma_{NB}^2}}{k_a^2 + 2k_a \sqrt{N_b + \sigma_{NB}^2}}$

soit en concentration : $L_D = \frac{S_1}{S_1}$

6233. Critères d'utilisation des filtres équilibrés

Pour profiter au maximum des qualités technologiques de l'appareillage fabriqué il est nécessaire de définir avec précision les critères d'utilisation des filtres.

En l'absence de rayonnement parasite : il n'est pas recommandé d'utiliser de filtres si $\frac{L_{C1}}{S_1}$ (sans filtres) $\leq \frac{L_{C2}}{S_2}$ (avec filtres) ; cette relation permettant

de tenir compte de la chute de sensibilité χ due aux filtres avec

$$\chi \frac{\Delta N}{\Delta C} = \frac{\Delta N}{\Delta C} \quad \text{et} \quad 0 < \chi < 1$$

soit $\chi S_1 = S_2$

On peut écrire

$$N_{b1} + \sigma_{NB1}^2 \leq \frac{N_{b2} + \sigma_{NB2}^2}{\chi^2}$$

Or $N_{b2} = \chi N_{b1}$ et $\sigma_{NB2}^2 = \chi^2 \cdot \sigma_{NB1}^2$

d'où $\chi^2 N_{b1} + \chi^2 \cdot \sigma_{NB1}^2 \leq \chi N_{b1} + \chi^2 \cdot \sigma_{NB1}^2$

soit $\chi - 1 \leq 0$

Comme $\chi < 1$ l'utilisation de filtres équilibrés est à prohiber dans ces conditions.

En présence d'un rayonnement parasite, dû à un élément de numéro atomique voisin de celui de l'élément à doser, dont la teneur est variable et provoque entre les concentrations maximales et minimales possibles un écart de comptage $\Delta \sigma_1$, on pourra écrire pour déterminer la limite d'utilisation des filtres

$$\frac{k_a \sigma_1}{S_1} + \frac{\Delta \sigma_1}{S_1} \leq \frac{k_a \sigma_2}{\chi S_1}$$

avec $\sigma_1 = (\sigma_{NB1}^2 + N_{b1} + 2 \sigma_1 + \Delta \sigma_1)^{1/2}$
 $\sigma_2 = (\sigma_{NB2}^2 + N_{b2} + 2 \sigma_2 + \Delta \sigma_2)^{1/2} = \left[\chi (\sigma_{NB1}^2 + N_{b1} + 2 \sigma_1 + \Delta \sigma_1) \right]^{1/2}$

d'où l'on tire

$$\sigma_2^2 = \chi [\sigma_1^2 + \sigma_{NB1}^2 (\chi - 1)]$$

il résulte que $\frac{\chi \Delta \mathcal{M}^2}{k_a} \leq \sigma_2^2 - \chi \sigma_1^2$

et

$$\frac{\chi}{k_a^2} \Delta \mathcal{M}^2 \leq (1 - \chi) \sigma_1^2 - (1 - \chi) \sigma_{NB1}^2 - 2 \sigma_1 \sigma_2$$

or

$$\sigma_1 \sigma_2 \leq \sqrt{\sigma_1^4 \chi \left[1 - \frac{\sigma_{NB1}^2 (1 - \chi)}{\sigma_1^2} \right]}$$

le deuxième facteur sous la racine étant la forme $1 - \epsilon$ il est possible d'écrire la relation sous une forme approchée

$$\frac{\chi}{(\sqrt{\chi} - 1)^2 k_a^2} \Delta \mathcal{M}^2 \leq \sigma_1^2 - (\sqrt{\chi} + 1) \sigma_{NB1}^2$$

Si nous développons $\frac{\chi}{k_a^2 (\sqrt{\chi} - 1)^2} \Delta \mathcal{M}^2 - \Delta \mathcal{M}^2 + (\sqrt{\chi} \sigma_{NB1}^2 - N_{b1} - 2 \mathcal{M}^2) \leq 0$

d'où l'on tire $\Delta \mathcal{M}^2 < \frac{k_a^2 (\sqrt{\chi} - 1)^2}{2 \chi} - \frac{k_a (\sqrt{\chi} - 1)}{2 \chi} \sqrt{k_a^2 (\sqrt{\chi} - 1)^2 - 4 \chi (\sqrt{\chi} \sigma_{NB1}^2 - N_{b1} - 2 \mathcal{M}^2)}$

pour que la relation ait toujours une solution réelle le discriminant doit être positif soit : $k_a^2 (\sqrt{\chi} - 1)^2 \geq 4 \chi (\sqrt{\chi} \sigma_{NB1}^2 - N_{b1} - 2 \mathcal{M}^2)$

or σ_{NB1}^2 (variance du terme constant de la droite de régression déterminée à partir de n étalonnage) est toujours inférieur à N_{b1} (bruit de fond correspondant à une mesure) l'équation présentera toujours une solution.

63 - APPLICATIONS ANALYTIQUES

Les conditions opératoires principales étant déterminées, nous avons procédé à plusieurs séries d'essais analytiques portant sur des éléments ou des compositions de matrices différentes, afin de vérifier les performances analytiques de la méthode.

631. Conditions d'utilisation

Nous avons effectué, avec l'appareillage mis au point, des essais de dosage de différents éléments avec et sans utilisation de filtres afin d'estimer en fonction des conditions les gains de performances apportés par ceux-ci. Les cas choisis sont des exemples d'applications industrielles effectuées pour le compte d'entreprises utilisatrices.

6311. Dosage du Zinc dans ses minerais

Conditions opératoires :

Raie analytique : Zn K_α

Forme de l'échantillon : poudre

Épaisseur : 0,5 cm pour une épaisseur sensible d'environ 0,2 cm

Présentation : contenu à fond mylav

Source : 238 Pu 10 mCi

Précompte : $9 \cdot 10^4$ coups
Filtres utilisés Ni-Cu

durée moyenne 100 s

TABLEAU XIV

Echantillons	% Zn	Sans filtre (c/s)	Avec filtres Ni-Cu (c/s)		
			N Cu	N Ni	N
1	0,09	546	378	342	36
2	0,19	635	458	410	48
3	0,52	733	505	426	79
4	1,05	632	487	353	134
5	2,2	810	530	310	220
6	4,76	1 520	1 050	480	570
7	12,14	3 420	2 330	925	1 405
8	31,70	5 500	3 830	1 555	2 275

Ces résultats reportés sur le diagramme de la figure 38 ont permis de déterminer dans les 2 cas la droite correspondant à la relation $N = aC + b$ avec

TABLEAU XV

Droites des moindres carrés 0 à 13 %	a	b	Coefficient de corrélation	Seuil critique	Seuil de détection	Seuil de dosage à 10 %
Sans filtre	237	475	0,9931	0,03	0,06	0,16
Avec filtre	114,5	13	0,9991	0,02	0,04	0,10

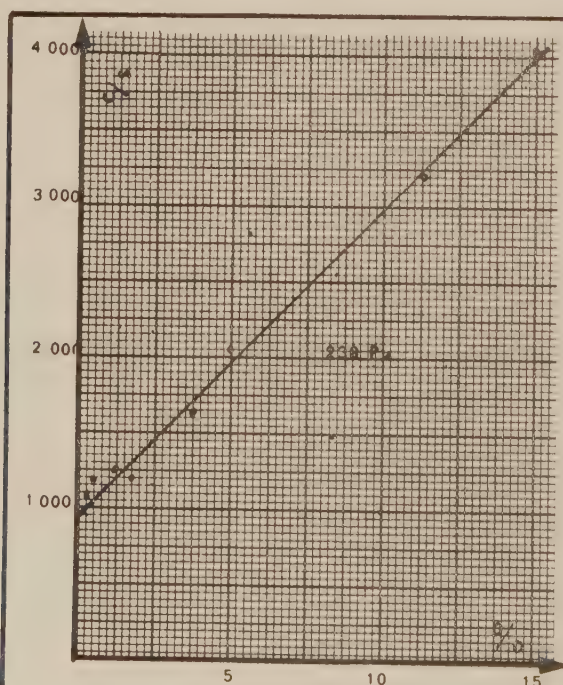


Figure 38
Dosage du zinc dans la calamine
sans filtres

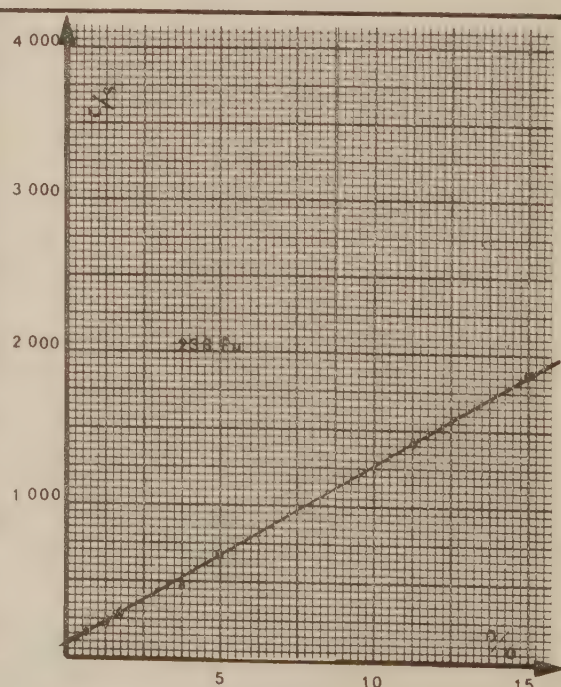


Figure 39
Dosage du zinc dans la calamine
avec filtres

On constate dans les 2 cas des résultats satisfaisants avec cependant une légère amélioration des seuils lorsque l'on utilise des filtres. Si l'on compare les résultats obtenus à l'inégalité du paragraphe 6233, les résultats confirment les prévisions. En effet, dans ce cas ΔN est égal à 250, tous calculs faits, le second nombre est égal à 26. Pour que l'utilisation de filtres ne soit pas nécessaire, il aurait fallu que la variation de concentration en impureté soit inférieure à 0,1 % environ.

Cet exemple met parfaitement en évidence :

- les performances de l'appareillage capable, en présence d'une impureté dont la variation de concentration est de l'ordre de 1 %, de doser dans ces conditions environ 0,2 % de Zn à 10 % près.
- l'amélioration qu'apporte l'utilisation des filtres qui abaissent ce seuil à 0,1 %. Il est à noter que le seuil pratique désiré dans ce type d'application étant de l'ordre de 0,1 %, l'emploi des filtres permet de satisfaire aux conditions.

6312. Dosage du Zinc dans les laitons

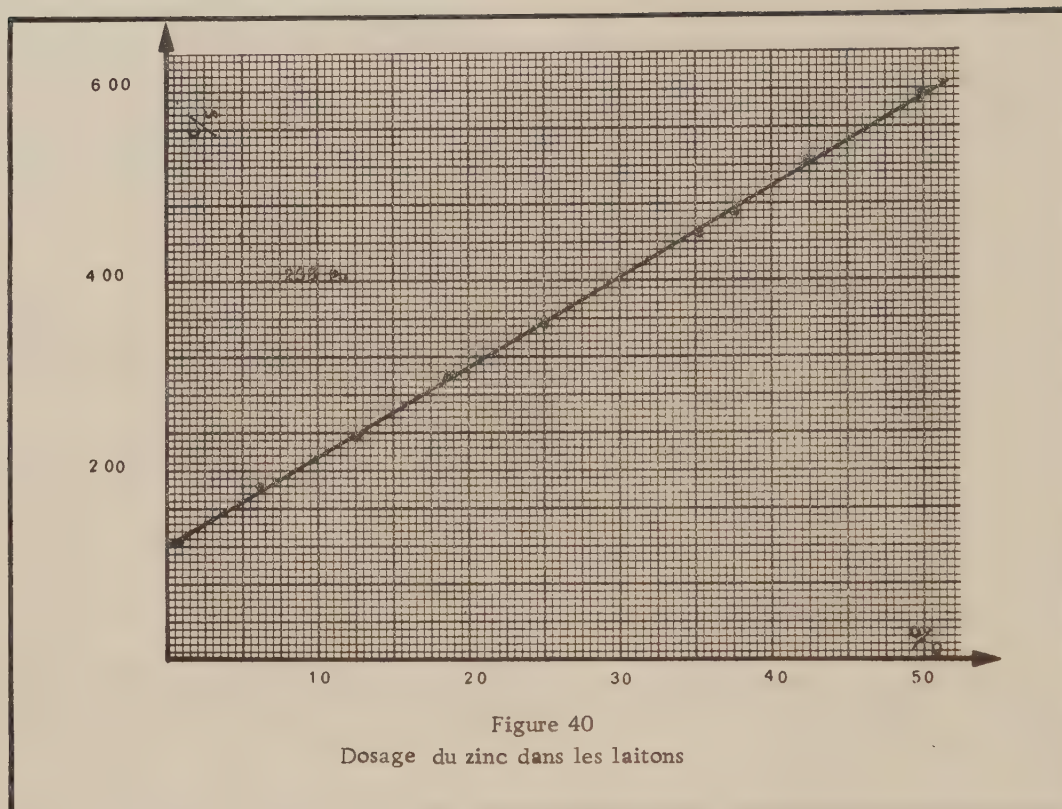
Dans ce cas, les numéros atomiques des éléments considérés différents d'une unité le dosage se révèle impossible sans l'utilisation de filtres, le taux de comptage restant constant quelque soit la concentration en Zn.

La mise en oeuvre d'un couple de filtre Cu - Ni permet d'obtenir les résultats suivants :

TABLEAU XVI

Analyse Zn dans les laitons							
Composition de l'échantillon		Zn 5 à 35 % complément en cuivre					
Préparation de l'échantillon		Feuilles laminées épaisseur 2 mm					
Eléments à doser	Zn	Raie analytique	Zn K _α	filtres		Cu - Ni	
Interférences	Cu	Source	147 Pm/Al	activité		0,5 Ci	
Mode de comptage	Prétemps 100 s	Bruit de fond (paramètre b)	153 c/s	nombre de déterminations		8	
Sensibilité (paramètre a)	14,36 C par %	Niveau critique	$\frac{2,62}{0,18 \%}$	Seuil de détection	$\frac{5,28}{0,36 \%}$	Seuil de dosage	$\frac{13,10}{0,90 \%}$

La courbe d'étalonnage (fig. 40) présente une dispersion faible (1 % relatif) suffisamment bas lorsque l'on utilise une source de 147 Pm/Al, il est cependant trop élevé pour la détermination de faibles concentrations de Zinc dans le cuivre.



Un essai effectué au moyen de ^{238}Pu permet d'obtenir un bruit de fond égal à 132 c/s toutes les conditions étant égales par ailleurs.

- sensibilité : 38,80 c/s par %
- niveau critique : 2,46 soit 0,06 %
- seuil de détection : 4,96 soit 0,13 %
- seuil de dosage à 10 % : 12,30 soit 0,30 %

L'amélioration de la sensibilité due à l'utilisation d'une source mieux adaptée abaisse considérablement les seuils analytiques.

Si l'on rapproche ces résultats de ceux obtenus lors des essais décrits au paragraphe 6311, on constate que grâce à l'utilisation de filtres les niveaux des seuils sont du même ordre de grandeur malgré un rayonnement parasite d'intensité très supérieure (2 à 20 fois) à celle de la raie analytique. La différence observée étant apparemment due au bruit de fond plus élevé et à une sensibilité plus faible dont l'origine doit être recherchée dans la différence de nature des matrices.

6313. Dosage du Manganèse dans son minerai

Les dosages envisagés sont destinés au contrôle des minerais (concentration de l'ordre de 50 % de Mn) lors de l'extraction. Il est nécessaire d'obtenir une précision d'environ 2 % relatif sur la détermination du Manganèse, or, la présence de fer en quantité variable (2 à 6 %) dans les raies $K\alpha_{12}$ interfèrent avec celles du Mn, ne permet pas d'atteindre celle-ci sans utilisation de filtres équilibrés.

Afin d'obtenir une bonne sensibilité, la source utilisée est une source de ^{238}Pu donnant le rendement d'excitation maximum.

La courbe de dosage n'étant pas linéaire lorsque l'on n'utilise pas de filtre nous avons procédé expérimentalement pour mettre en évidence l'amélioration apportée par leur utilisation, les essais ont été réalisés avec et sans ceux-ci selon le mode opératoire schématisé dans le tableau XVII les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes de dosage 1 et 2 (fig. 37).

TABLEAU XVII

Analyse du Manganèse dans les minerais								
Composition de l'échantillon		Fe 1,7 à 6 % Mn 40 à 56 % Si O ₂ complément						
Préparation de l'échantillon		Echantillon broyé et pastillé						
Eléments à doser	Mn	Raie analytique	Mn K _α		Filtres	V Cr		
Interférences	Fe	Source	238 Pu		Activité	10 m Ci		
Mode de comptage	Précompte 9.10 ⁴ C.	Bruit de fond	avec filtres 90 c/s sans filtres 2 200 c/s		Nb. de déterminations		22	
Sensibilité	avec filtres 10,7 c/s par %	Niveau critique	9,7 c/s		Seuil de détection	19,4 c/s	Seuil de dosage à 10 %	97 c/s
	0,9 %		1,8 %	9 %				
	48 c/s		97 c/s	80 c/s				
	3,7 %		17,5 %	37				
sans filtres 12,5 c/s par %								

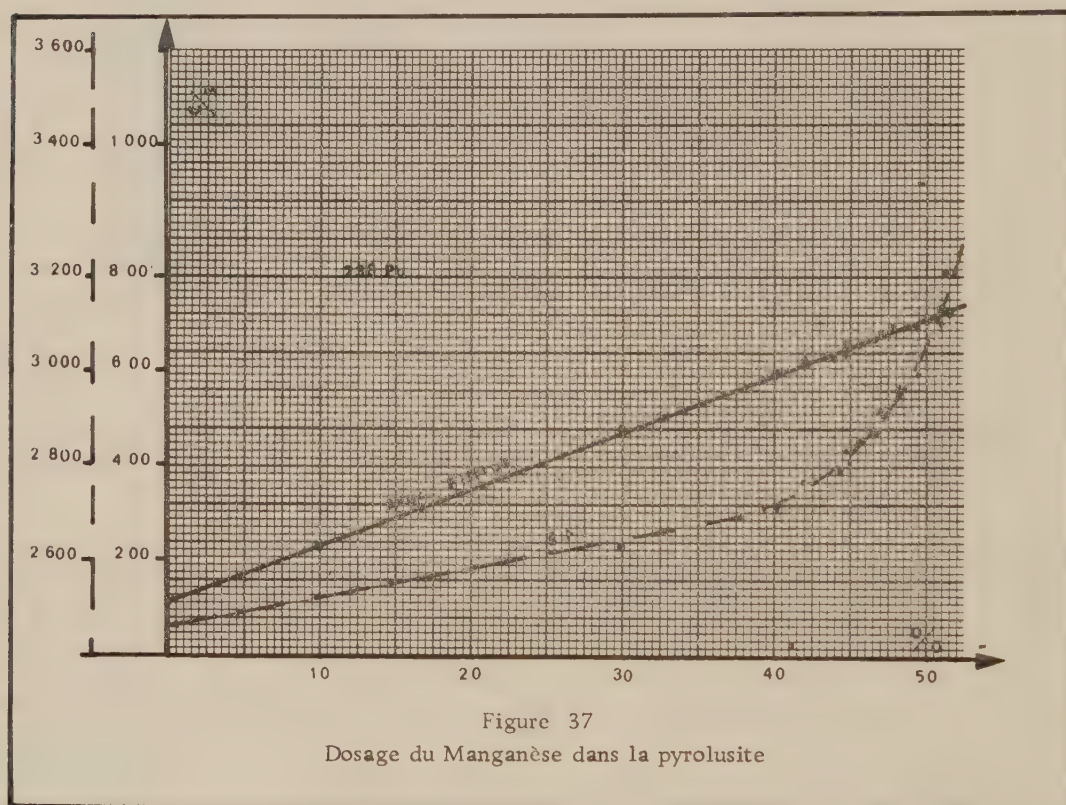
En l'absence de filtre, le bruit de fond est très élevé, une partie importante du rayonnement rétrodiffusé étant admis par la bande passante électronique, par ailleurs, celui-ci ne permet pas d'obtenir une réponse linéaire, en outre la sensibilité de l'ordre de 12,5 c/s par % est médiocre et de ce fait le seuil de dosage est très proche du domaine de concentrations pratiques envisagées.

L'utilisation de filtres équilibrés, en éliminant la plus grande partie du rayonnement d'excitation rétrodiffusé permet en abaissant considérablement le bruit de fond d'améliorer le niveau des seuils malgré la perte de sensibilité.

Nous trouvons ici dans un cas différent de ceux étudiés aux paragraphes 6311 et 6312. En effet, dans cet exemple, le rayonnement parasite ne varie pas de façon aléatoire, mais est fonction inverse de la concentration de l'élément à doser. On constate en outre que l'utilisation de filtres dans ces conditions particulières a pour effet de linéariser la courbe de dosage. Cette conséquence peut s'expliquer en considérant que :

- le rayonnement parasite varie en fonction inverse de la concentration en Mn, car la matrice étant composée d'éléments légers a un coefficient de retrodiffusion supérieur à celui de l'élément à doser
- les filtres, en éliminant la plus grande partie de ce rayonnement retrodiffusé dont l'énergie correspond à la bande passante électronique, mais qui est extérieure à la bande passante très étroite des filtres, permettent de s'affranchir du bruit de fond variable.

Par ailleurs, l'influence de la variation de concentration en fer est totalement éliminée et la dispersion est sensiblement divisée par deux.



Ainsi, dans l'application envisagée l'utilisation des filtres permet d'améliorer le niveau des seuils d'un facteur 4 environ et la dispersion d'un facteur 2.

6314. Dosage du Fer dans la silice

Nous avons choisi cet exemple pour illustrer les considérations théoriques du paragraphe 6233, pour lesquelles l'utilisation de filtres n'est pas souhaitable, car elle abaisse sensiblement les performances.

Cette application a pour but le triage des sables destinés à la fabrication des verres, une teneur en fer supérieure à 0,015 % faisant rejeter le produit pour cette utilisation.

Les conditions opératoires et les résultats sont résumés et rassemblés dans les tableaux XVII et XIX. les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de dosage de la figure 41

TABLEAU XVIII

Analyse du Fer dans la silice					
Composition de l'échantillon		Fe_2O_3 (70 à 400 ppm) + Si O_2			
Préparation de l'échantillon		Broyé sans pastillage Non broyé			
Éléments à doser	Fe	Raie analytique	$\text{Fe K}_{\alpha 1,2}$	Filtres	Sans Mn
Interférences	néant	Source	238 Pu	Activité	10 m Ci
Mode de comptage	Prétemps 600 s	Bruit de fond		Nombre de déterminations	9

TABLEAU XIX

	Non broyé avec filtre	Non broyé avec filtre corrigé $\frac{N}{N_R}$	Non broyé avec filtre corrigé $\frac{N^2}{N_R}$	Non broyé sans filtre	Broyé sans filtre
Bruit de fond extrapolé	11 936	-	-	11 629	8 705
Sensibilité c/s/%	23,3	11,7	7,5	37,5	46,0
Niveau critique	C	238	239	176	236
	%	0,017	0,034	0,101	0,010
Seuil de détection	C	480	482	356	476
	%	0,034	0,069	0,192	0,020
Seuil de mesure à = 20 %	C	609	612	455	603
	%	0,043	0,072	0,260	0,027

La matrice ne contenant pas d'impuretés en quantité détectable, le bruit de fond reste constant dans l'intervalle de concentration considéré.

Dans ces conditions, on constate que :

- L'utilisation de filtres ne modifie pas le niveau du bruit de fond, par contre, la sensibilité est abaissée de près de 40 %. Ce bruit de fond élevé est dû au fait que si le filtre a effectivement absorbé une partie du rayonnement retrodiffusé, sa fluorescence compense cet effet.

L'accroissement de la dispersion peut être attribué au même phénomène, en effet, l'intensité du rayonnement retrodiffusé est très influencée par les paramètres relatifs à la matrice qui sont prépondérants étant donné le niveau de concentration considéré. La variation d'excitation du filtre devient alors également prépondérante devant le signal.

Ces constatations confirment bien les conditions établies au paragraphe 6233 car dans ces conditions χ est toujours inférieur à 1, en l'occurrence il est égal à 0,6.

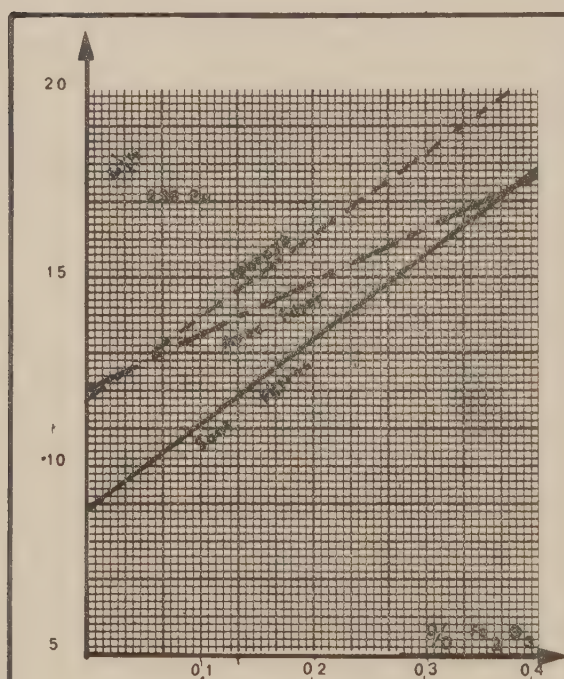


Figure 41
Dosage du fer dans la silice

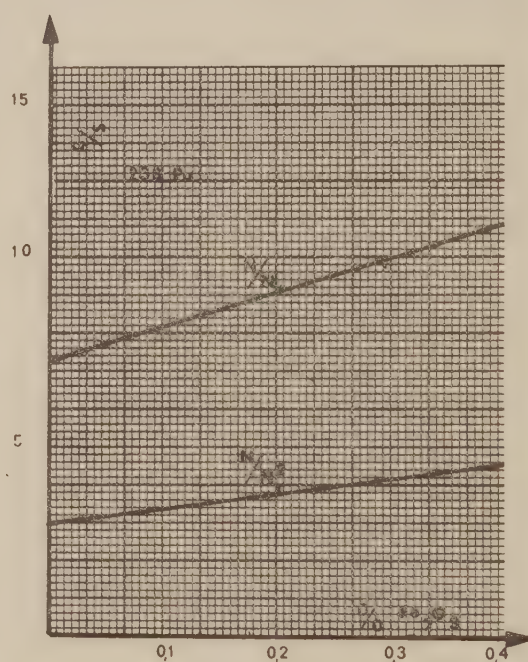


Figure 42
Dosage du fer dans la silice correction
de l'effet de matrice

- Lorsque l'on essaie de corriger les résultats obtenus par comparaison à un pic retrodiffusé de référence afin de tenir compte des variations éventuelles de densité du milieu (courbes 1 et 2, planche 42) on constate que les résultats obtenus sont améliorés en ce qui concerne la dispersion, car on corrige ainsi la variation d'intensité du rayonnement retrodiffusé, mais les droites ont une pente faible, la sensibilité est nettement dégradée et le seuil de mesure par conséquent comparativement élevé. Ceci s'explique si l'on considère que toutes les valeurs sont divisées par un terme sensiblement constant. D'autre part, l'accroissement du signal par l'utilisation d'une source plus active, ne permet pas de pallier cet inconvénient, l'intensité du pic de référence étant en première approximation multipliée par le même facteur.

En l'absence de filtre le bruit de fond est sensiblement équivalent pour le minerai brut mais la sensibilité est considérablement augmentée, les raies K_{α} du Fer n'étant plus atténuées par le filtre, par ailleurs la dispersion est diminuée (courbe 2, fig. 41) car le rayonnement retrodiffusé variable avec la matrice n'intervient plus.

Le rebroyage permet une amélioration très nette de la sensibilité toutes les autres conditions étant égales, en provoquant une meilleure répartition de l'élément à doser. En se rapportant aux relations établies par RHODES, comme nous l'avons montré au paragraphe 621, lorsque le diamètre des particules décroît, le signal tend vers une valeur maximale, celle-ci étant pratiquement atteinte pour un diamètre de particules qui dépend des coefficients d'absorption du rayonnement d'excitation et du rayonnement excité par la matrice et l'élément. Dans le cas considéré, ce diamètre est de l'ordre de $5\text{ }\mu\text{m}$. Le rebroyage a également eu pour effet de diminuer la dispersion en supprimant les effets de granulométrie, le sable brut ayant un diamètre moyen des particules d'environ $100\text{ }\mu\text{m}$ situé dans la zone où l'effet est maximum (voir courbe fig. 35) alors que pour le sable rebroyé, dont le diamètre moyen est de $5\text{ }\mu\text{m}$, cet effet est négligeable.

Le critère de refus correspondant à un seuil de concentration supérieur au niveau de détection, les conditions de mesures sont suffisantes pour un intervalle de confiance de 95 %. Mais celles-ci ne peuvent être obtenues qu'à la condition de ne pas utiliser de filtres qui doublent pratiquement la valeur des seuils et d'améliorer la sensibilité et la reproductibilité par un broyage complémentaire.

632. Exemple d'application de différentes sources

Nous avons effectué, lors de différentes mises au point de processus d'analyse industrielle, la comparaison des performances obtenues en fonction de l'utilisation de différentes sources.

6321. Dosage du plomb dans les minerais

Les rayonnements parasites issus des impuretés ne provoquant pas l'apparition de signaux particulièrement gênants, les essais ont été effectués au moyen d'un compteur proportionnel présentant l'avantage sur les compteurs à scintillation d'un bruit de fond plus faible. Dans ces conditions, compte tenu des performances du compteur la raie analytique choisie est la raie Pb, L_{α} d'énergie égale à 10,5 KeV environ.

La raie parasite d'énergie la plus voisine est la raie Ca K_{α} (3,7 KeV) environ, étant située à l'extérieur de la bande passante électronique, il n'est pas nécessaire, selon les critères établis au paragraphe 6233 et vérifiés au paragraphe 6314 d'utiliser des filtres équilibrés.

Ces conditions particulières permettent d'autre part de compenser la perte de sensibilité due à l'utilisation des raies L_{α} comme raies analytiques.

Les autres conditions expérimentales, en accord avec les différents critères préalablement déterminés aux paragraphes 621 et 622, sont les suivantes :

- forme de l'échantillon : poudre granulométrie moyenne $5\text{ }\mu\text{m}$
- épaisseur de l'échantillon : 5 mm
- présentation : contenu à fond mylar $9\text{ }\mu\text{m}$
- précompte : 9.10^4 coups

Les résultats obtenus lors des essais, ont été rassemblés dans le tableau XX en fonction des différentes sources utilisées.

TABLEAU XX

Concentration en Pb	241 Am N c/s	238 Pu N c/s	147 Pm/Al N c/s
0,09 %	870	957	560
2,05 %	925	1 045	572
4,59 %	1 305	1 360	737
10,08 %	1 715	1 530	895
30 %	3 250	2 880	1 715

TABLEAU XXI

Source	Activité en m Ci		droite des moindres carrés		Valeurs expérimentales			Valeurs corrigées				
	Nom	Utile	a	b	seuil critique	seuil de détection	seuil dosage 10%	a	b	seuil critique	seuil de détection	seuil dosage 10%
241 AM	30	10	80,6	858	0,10%	0,20%	0,50%	80,6	858	0,10	0,20	0,5
238 Pu	10	10	64,3	953	0,14%	0,28%	0,70%	64,3	953	0,14%	0,28%	0,7
147 Pm/Al	1 000	5	39,5	526	0,13%	0,26%	0,65%	85	950	0,10	0,20	0,5

Les valeurs corrigées établies afin de pouvoir comparer les différentes sources entre elles, ont été calculées dans l'hypothèse d'une mesure effectuée en temps prédéterminé, pour une activité utile identique dans chacun des cas.

On constate que la sensibilité relative au 238 Pu est inférieure à celle obtenue avec le 241 Am et le 147 Pm/Al, le bruit de fond est également supérieur. La plus grande proximité énergétique de la raie du 238 Pu si elle explique le bruit de fond plus élevé est en contradiction avec la sensibilité plus faible.

Cette contradiction n'est qu'apparente, en effet, il est nécessaire de tenir compte de la largeur de la fenêtre électronique. Celle-ci peut admettre des énergies de l'ordre de 13 KeV, or l'utilisation de sources d'énergie plus élevée permet d'exciter les niveaux L_{α} (seuil 15,2 et 13 KeV) émettant avec des énergies respectivement égales à 12,61 et 12,62 KeV. L'utilisation du 238 Pu dont l'énergie d'émission est égale à 13 KeV environ ne permet d'exciter que $L_{\alpha 1,2}$ et $L_{\beta 2}$. Si l'on compare le rapport des abondances A de raie au rapport de sensibilité, on trouve des valeurs du même ordre, soit :

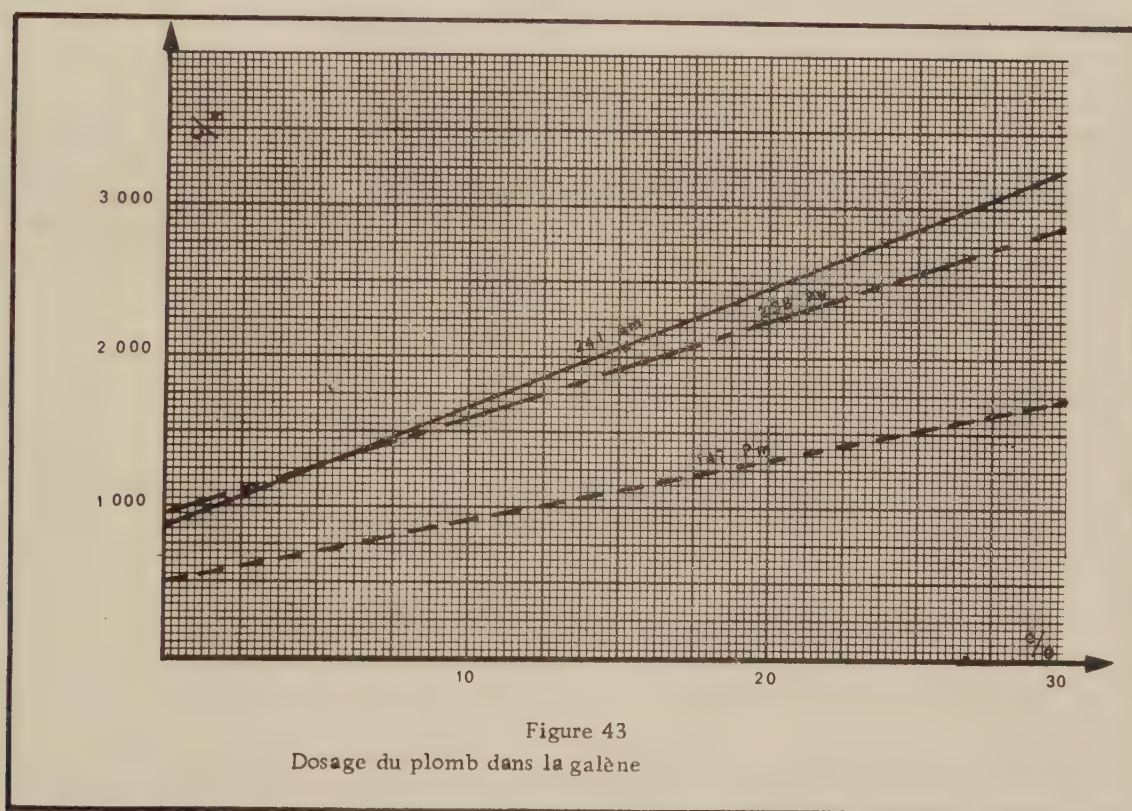
$$\frac{A_{L_{\alpha 12}} + A_{L_{\beta 2}}}{A_{L_{\alpha 12}} + A_{L_{\beta 12}}} = \frac{1,30}{1,80} = 0,72 \quad \frac{S_{Pu}}{S_{Am}} = 0,79 \quad \frac{S_{Pu}}{S_{Pm}} = 0,76$$

L'utilisation du ^{147}Pm est légèrement plus défavorable que celle du ^{241}Am , car pour des performances équivalentes dues à une sensibilité légèrement supérieure le bruit de fond est supérieur dans le cas du ^{147}Pm .

La très légère supériorité de sensibilité du ^{147}Pu est due à une proximité plus grande du maximum du spectre ($\approx 20\text{ KeV}$) du seuil d'excitation que dans le cas du ^{241}Am ($\approx 26\text{ KeV}$).

Le spectre de rayonnement de freinage du ^{147}Pm est par contre responsable, à activité utile égale, du bruit de fond légèrement supérieur.

Les résultats obtenus sont reportés sous forme graphique figure 43.



6322. Dosage du Cr et du Nickel dans les aciers alliés

Cette série d'essai a été effectuée au moyen de différentes sources avec utilisation de filtres. Dans ce chapitre nous n'examinerons que les conditions d'utilisation des sources, les résultats obtenus par ailleurs par l'intérêt expérimental qu'ils présentent seront discutés au chapitre relatif aux essais complexes.

En ce qui concerne les essais de source, nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU XXII

Dosage	Sources	Activité		Droite des moindres coûts		Valeurs expérimentales			Valeurs corrigées		
		Nom.	Utile	a	b	Seuil critique	Seuil de détect.	Seuil dosage 10 %	Seuil critique	Seuil de détect.	Seuil dosage 10 %
Cr	238 Pu	10	10	4,4	123	1,45	2,9	7,25	1,45	2,9	7,25
	109 Col	1	1	0,87	50	3,7	7,4	18,5	1,17	2,34	5,85
Ni	238 Pu	10	10	34,5	2	0,2	0,4	1	0,2	0,4	1
	109 Cd	1	1	10	10	0,69	1,38	3,45	0,22	0,44	1,10
	210 Pb	10	0,5	4,6	2	1,5	3	7,5	0,34	0,68	1,70

Compte tenu de l'inégale qualité des filtres, il est difficile de comparer le paramètre constant de la droite de régression, par contre, on observe un passage par un maximum de performances lorsque l'énergie du rayonnement d'excitation se trouve situé de telle sorte que le rendement d'excitation ne soit pas encore trop dégradé alors que le rayonnement rétrodiffusé échappe pratiquement à la bande passante électronique. Cependant, la fluorescence des filtres modifie légèrement les conditions par rapport au cas précédent.

6323. Critères d'utilisation des sources

Les critères de choix des sources sont beaucoup plus difficiles à établir que ceux d'utilisation des filtres. En effet, le phénomène est plus complexe et lié à des paramètres plus nombreux, notamment ceux concernant les propriétés de la matrice (rétrodiffusion et absorption du rayonnement excitateur et du rayonnement excité).

De ces observations il est possible de tirer les règles empiriques suivantes :

- en l'absence d'interférences : l'utilisation de filtres est à déconseiller, par conséquent il est important que le rayonnement rétrodiffusé ait une énergie située hors de la bande passante électronique. Compte tenu du réglage de l'appareil (largeur à mi-hauteur : 50 %) et de la nature des détecteurs, le meilleur rapport signal/bruit donnant les meilleures performances constatées expérimentalement correspond sensiblement à la relation :

$$3/2 E_a = 1/2 E_e \quad (E_a = \text{énergie de la raie analytique} \quad E_e = \text{énergie de la raie d'excitation})$$

En réalité, les sources fournissant le rayonnement d'excitation sont en nombre limité et il est en général préférable dans les limites qualitatives ainsi formulées de procéder expérimentalement afin de choisir la source la mieux adaptée.

633. Dosages spéciaux

Afin d'essayer la méthode dans des conditions particulièrement difficiles, nous avons expérimenté sur des produits industriels présentant des difficultés analytiques particulières permettant, compte tenu des limitations propres au procédé, de fixer les performances qu'il est possible d'escompter dans ce cas.

6331. Dosage du Nickel et du Chrome dans les aciers alliés

Cette application a une importance industrielle considérable, mais étant donné la proximité des numéros atomiques des différents constituants et la valeur relativement faible de leur concentration, elle pose des problèmes analytiques particuliers.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

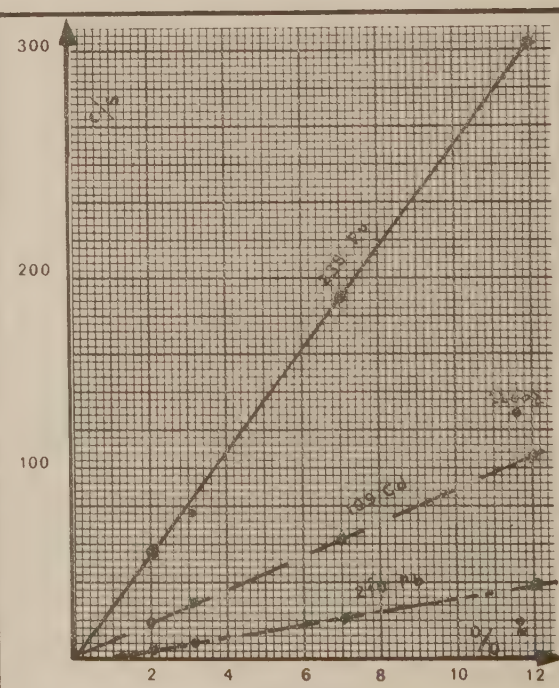
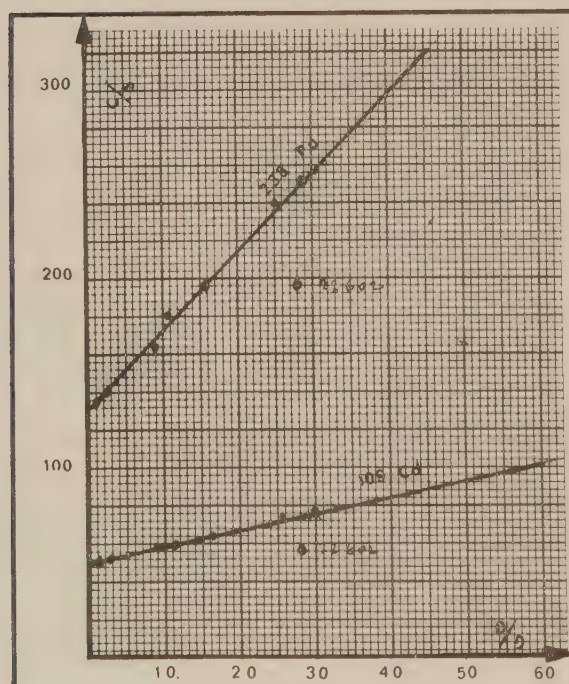
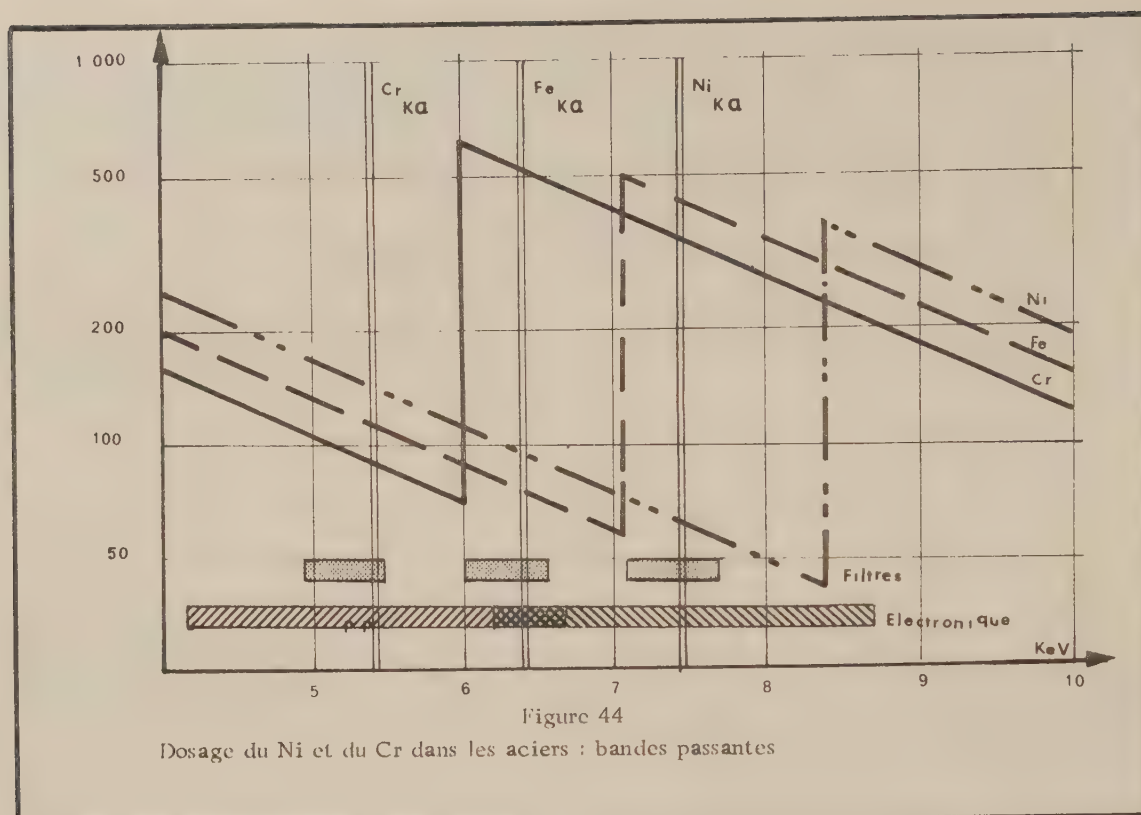
- . forme de l'échantillon : solide
- . épaisseur de l'échantillon : 10 mm ; épaisseur fixée par les conditions de prélèvement, très supérieure à l'épaisseur sensible
- . précompte : $9 \cdot 10^4$ c

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XXIII
TABLEAU XXIII

		Dosage Cr		Dosage Ni		
		238 Pu	109 Cd	238 Pu	210 Pb	109 Cd
Bruit de fond	c/s	123	50	2	2	10
Sensibilité	c/s	4,4	0,87	34,5	4,6	10
Niveau critique	%	1,45	3,7	0,90	1,50	0,69
Seuil de détection	%	2,9	7,4	0,40	3	1,38
Seuil de dosage à 10 %	%	7,25	18,5	4,1	7,5	3,46

Le dosage sans utilisation de filtre se révèle impossible, la dispersion des résultats est telle qu'aucune courbe de dosage valable ne peut être tracée. Dans un premier essai effectué au moyen de filtres, les résultats obtenue étaient trop dispersés pour obtenir un résultat correct.

Dans tous les cas envisagés, étant donné la forte absorption des raies analytiques, et de la raie d'excitation par la matrice, les taux de comptage obtenus sont nettement inférieurs aux taux de comptage escomptés. En tenant compte que de l'effet de matrice, si l'on considère la variation des coefficients d'absorption en fonction de l'énergie des raies, on devrait obtenir des valeurs meilleures pour le chrome que pour le nickel (fig.45.40). Cette contradiction n'est qu'apparente. En effet, le calcul de l'intensité obtenu par la relation de BLOKHIN rapportée à la concentration C



permet d'obtenir pour une source de ^{238}Pu en introduisant des hypothèses simplificatrices (matrice considérée comme constante, contributions dues à la raie de 17 KeV de ^{238}Pu et à la réexcitation de la raie du chrome par les raies interférentes de Ni et Fe négligées), une sensibilité de 45 c/s et par % dans le cas du nickel et 24 c/s et par % dans le cas du chrome. Ce calcul confirme le sens de variation du phénomène mais alors que dans ce cas le rapport des sensibilités est de l'ordre de 2, il est d'environ 7 pour les valeurs expérimentales obtenues. L'écart étant trop important pour être expliqué par les hypothèses simplificatrices, les divers paramètres agissant sur la mesure ont été envisagés.

Le résultat des calculs est donné dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU XXIV

	Cr	Ni	Observations
μ^* de l'élément actif du filtre	0,290	0,290	Les filtres étant optimisés le rendement est sensiblement constant quel que soit le couple envisagé
μ^* de l'anion des sels utilisés	0,110	-	Les filtres Ti/V destinés à isoler la raie du chrome ont été réalisés à partir d'oxyde alors que le couple Fe-Co l'a été au moyen de métaux purs en poudre
μ^* de l'enrobant et des protections	0,759	0,078	L'utilisation d'oxydes pour la fabrication du couple Ti/V a obligé d'en porter l'épaisseur à 0,3 mm afin de tenir compte du volume de l'élément enrobé, contre 0,2 mm dans le cas du couple Co-Fe
μ^* des fenêtres du compteur	0,480	0,170	0,52 mm de Beryllium
μ^* de l'air entre fenêtre et échantillon	0,068	0,023	
μ^* total	1,707	0,561	d'où un rendement respectivement égal à 0,18 et 0,57

Dans ces conditions, le rapport des sensibilités est de 6,1 et l'écart à la valeur expérimentale peut être expliqué par la négligence des facteurs secondaires. Ces considérations permettent de constater :

- qu'on obtient pour une même matrice une meilleure sensibilité lorsque l'absorption du rayonnement analytique est relativement élevée, en effet l'augmentation de la concentration de l'élément à doser diminue de façon concomitante la proportion de la matrice

- le choix d'oxydes pour l'exécution de filtres destinés aux dosages d'éléments relativement légers est à proscrire dans toute la mesure du possible car l'absorption par l'oxygène n'est pas négligeable et il entraîne une augmentation de l'épaisseur du filtre, le volume du composé à enrober étant plus important que celui du composant
- il est préférable d'utiliser des compteurs à fenêtres très minces (actuellement 0,125 mm).

Par ailleurs, le rayonnement d'excitation doit avoir une énergie supérieure et théoriquement égale à celle déterminée au § 6323. Cependant, les possibilités pratiques sont telles que la source la meilleure se trouve être le 238 Pu.

On constate en outre dans le cas du chrome que le bruit de fond plus élevé dû au défaut de filtration sur Fe K_α et à la fluorescence des filtres excitée par les raies interférentes (Fe et Ni K_α) dont l'effet se superpose à celui du rayonnement retrodiffusé, contribue de façon sensible à l'élévation des seuils analytiques.

Les mesures effectuées en compte prédéterminé ne permettent pas d'améliorer les performances. Dans les conditions de l'expérience la méthode ne permet pas de doser le chrome de façon satisfaisante dans les aciers courants ($1\% < \text{Cr} < 30\%$). Par contre, en tenant compte des observations précédentes en ce qui concerne les filtres et le mode de comptage (ce qui permet d'utiliser une source d'activité triple) on améliore la sensibilité et la statistique de comptage et on obtient en 270 secondes (135 secondes/filtre) les résultats suivants :

TABLEAU XXV

	Dosage Cr	Dosage Ni	Observations
Bruit de fond	370 c/s	6 c/s	Source de 30 m Ci de 238 Pu
Sensibilité	29 c/s par %	118 c/s par %	
Niveau critique	21 c/s 0,7 %	21 c/s 0,18 %	
Seuil de détection	46 c/s 1,55 %	46 c/s 0,38 %	
Seuil de dosage 10 %	155 c/s 5,3 %	155 c/s 1,3 %	

Les résultats sont dans l'ensemble satisfaisants et ont permis de tracer les courbes d'étalonnage, les points s'alignent selon une droite quelle que soit la source pour les deux éléments dosés. L'utilisation de filtres permet d'obtenir des résultats indépendants de la composition de l'alliage pour tous les échantillons dosés à l'exception de l'échantillon 22 602 qui contient une très forte proportion de W provoquant une absorption notable de la raie analytique. Cependant le seuil de dosage du chrome est encore légèrement trop élevé pour arriver à doser 1 % de cet élément à 10 % près, il est nécessaire de multiplier le temps par 25, ce qui porte la durée de la mesure à environ 2 heures, l'augmentation de l'activité de la source n'étant pas actuellement envisageable.

332. Dosage simultané de l'étain et du plomb dans les bronzes

Cette application est destinée au contrôle de fabrication en élaboration, l'étain étant un élément coûteux, elle permet d'importantes économies par resserrement des tolérances de concentration. En ce qui concerne le plomb, elle est la seule méthode physique permettant une mesure acceptable car la surface analytique est nettement supérieure à celle envisageable en fluorescence de rayons X conventionnelle et elle est moins sensible au beurrage (étalement du plomb lors de la préparation de l'échantillon) que le spectromètre d'émission.

En ce qui concerne le dosage de l'étain, effectué au moyen des raies $K_{\alpha 1,2}$ aucune interférence n'étant à craindre, il est préférable d'effectuer les mesures sans filtres afin d'avoir la sensibilité maximale, l'excitation étant effectuée au moyen de la raie de 60 KeV du ^{241}Am assurant un rendement d'excitation convenable. Par contre, l'effet de matrice dû au plomb provoquant une atténuation de l'intensité de la raie analytique $\text{Sn } K_{\alpha 1,2}$, une même teneur en étain donnera un signal d'autant plus faible que la teneur en plomb sera plus élevée, il est donc nécessaire de doser le plomb et d'établir un abaque à partir des résultats.

Dans le cas du plomb les raies analytiques choisies sont les raies L qui permettent d'utiliser un compteur proportionnel, les conditions de mesure au moyen d'un détecteur à scintillation sur les raie K se révèlent difficiles pour des raisons technologiques (blindage de la source).

La prépondérance du cuivre dont la raie $K_{\alpha 1,2}$ 28 KeV est très voisine de la raie $L_{\alpha 1,2}$ du plomb ($\approx 10,5$ KeV) oblige à utiliser un couple de filtres (Ge - Ga) équilibrés avec le plus grand soin (écart à l'équilibrage $< 0,5\%$).

Les raies analytiques $L_{\alpha 1,2}$ provenant du niveau L_3 (seuil 13,4 KeV) permettent d'utiliser une source de ^{238}Pu . La raie $L_{\beta 1}$ excitée également est éliminée par l'usage des filtres, l'abondance d'excitation des raies analytiques correspond de ce fait à environ 2/3 de l'abondance des raies K_{α} .

Ces données théoriques ont permis d'effectuer les essais et les résultats ont permis de tracer les courbes (47 et 48) et l'abaque (49) d'après les valeurs obtenues après lissage. Voir également tableau XXVI

En ce qui concerne le dosage de l'étain, les résultats obtenus sont bons et n'appellent aucun commentaire, on constate l'influence du plomb qui amène la diminution de signal correspondant à 0,2 % d'étain par % de plomb supplémentaire (valeur par ailleurs couramment admise dans la littérature).

En ce qui concerne le dosage du plomb, la dispersion est trop importante pour obtenir un étalonnage convenable en effectuant une seule mesure par concentration. Les courbes ont été tracées en effectuant la moyenne de 20 mesures pour chacune des concentrations considérées.

Les résultats obtenus appellent un certain nombre de commentaires, en effet, les conditions opératoires préalablement définies ne permettent pas de résoudre le problème de façon satisfaisante pour une analyse industrielle.

TABLEAU XXVI

	5 % Sn	12 % Sn	0 % Pb	8 % Pb
B d f	9 c/s	19,5 c/s	370 c/s	220 c/s
Sensibilité c/s par %	10,4	9,1	121	121
L_c	8,5 c 0,8 %	8,5 0,9 %	3,5 0,020	2,1 0,017
L_p	21 2 %	29,7 3,3 %	7,5 0,062	6,1 0,050
L_{Q10}	92 8,9 %	135 14,8 %	62,5 0,55	60,5 0,50

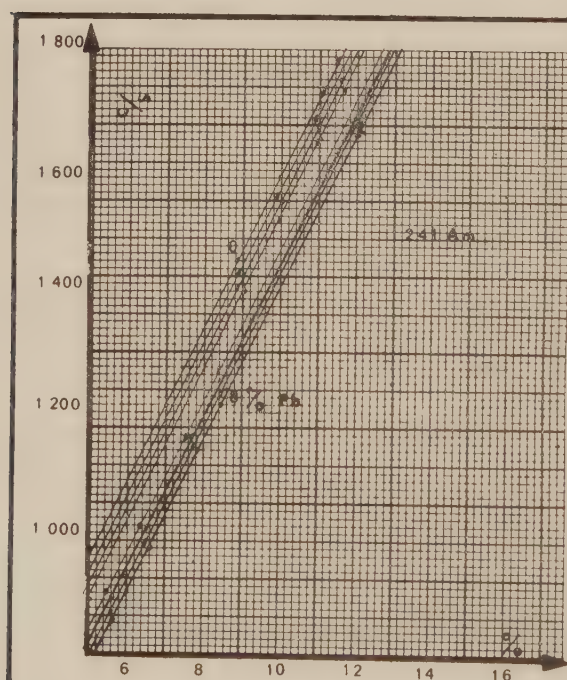


Figure 47
Dosage de Sn dans les bronzes pour
différentes concentrations en Pb

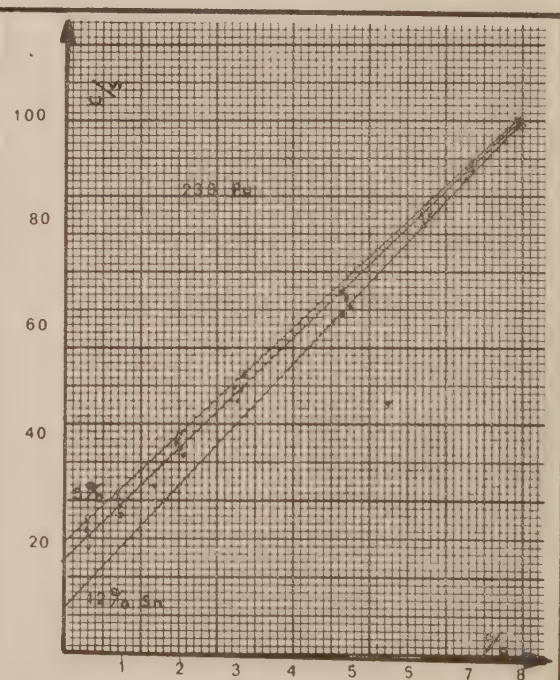


Figure 48
Dosage de Pb dans les bronzes pour
différentes concentrations en Sn

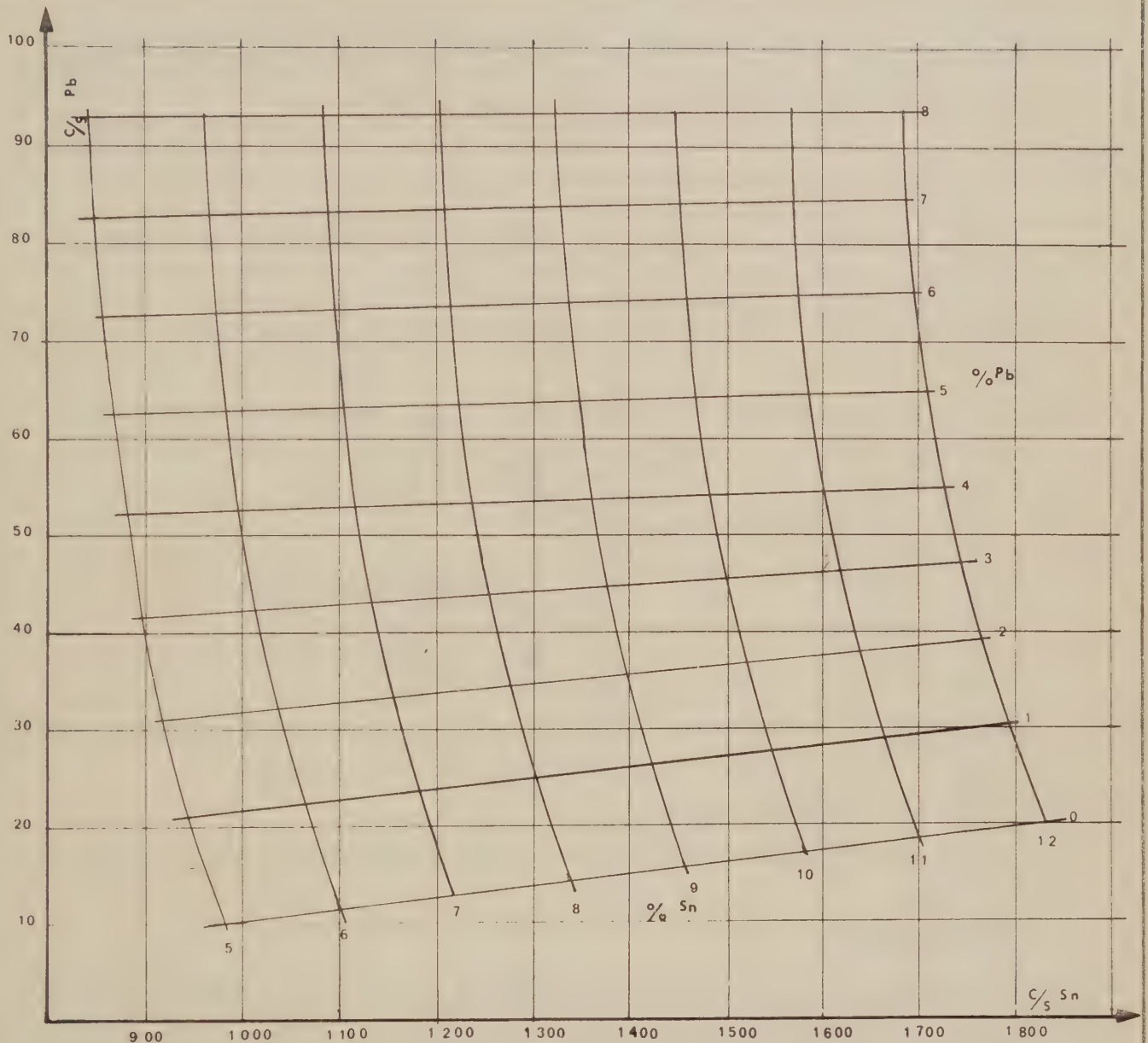


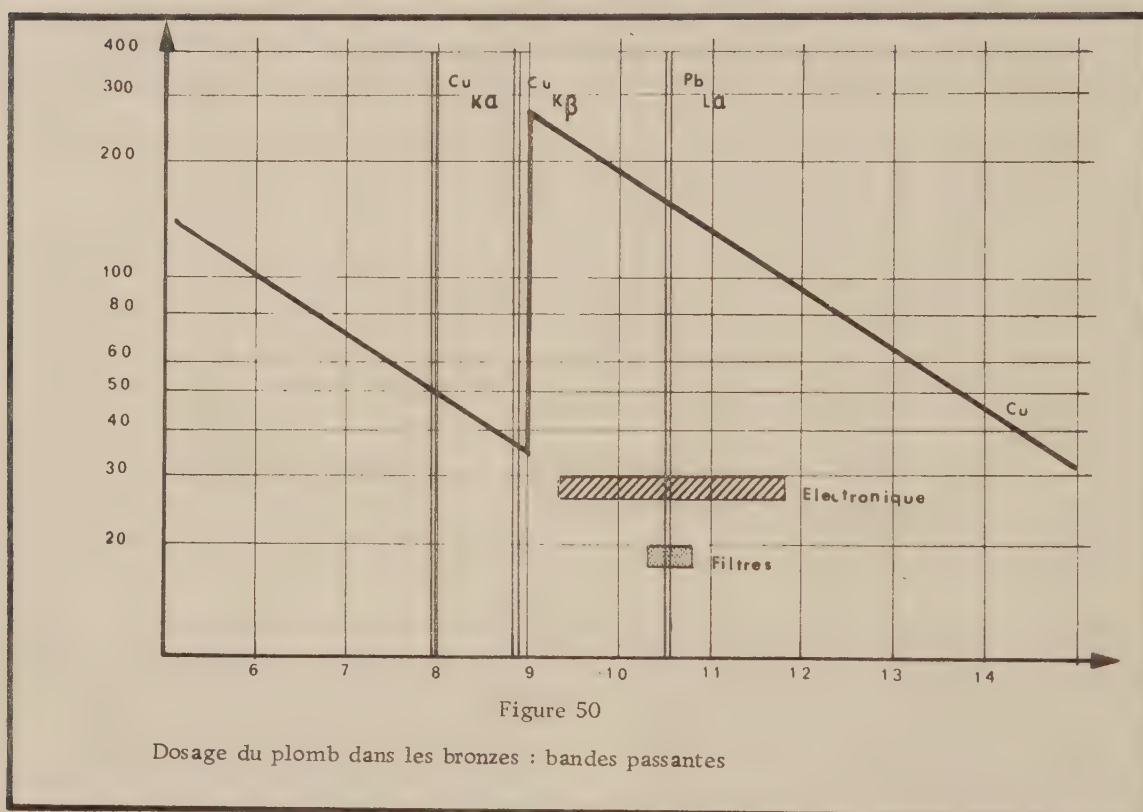
Figure 49

Dosage simultané du plomb et de l'étain dans les bronzes

Bruit de fond

Compte tenu des taux de comptage les bruits de fond d'étalonnage sont très bas grâce à un équilibrage particulièrement soigné des filtres (meilleur que 0,5 %). On constate que si le bruit de fond relatif aux raies Pb $L_{\alpha 1,2}$, croît avec la teneur en Sn, celui relatif aux raies Sn $K_{\alpha 1,2}$ décroît avec la teneur en Pb.

Dans le premier cas, une partie du Cu très absorbant pour le rayonnement retro-diffusé ($\mu \approx 100$) et n'excitant pas la fluorescence des filtres, est remplacé par de l'étain moins absorbant ($\mu \approx 65$) alors que dans le second cas le cuivre est remplacé par le plomb ($\mu \approx 150$) beaucoup plus absorbant. Ce phénomène lié à la nature même des échantillons ne peut être corrigé.



Sensibilité

La sensibilité est le paramètre important dans la détermination des seuils analytiques, or on constate que si elle est satisfaisante dans le cas du dosage de l'étain, elle est particulièrement médiocre en ce qui concerne le plomb, par ailleurs on constate qu'elle diminue d'environ 13 % lorsque la teneur en étain passe de 5 à 12 %. Or, le calcul de celle-ci par la relation (53) montre qu'elle devrait augmenter d'environ 3 %, l'écart est trop important pour être attribué à des facteurs du second ordre. Par contre, si l'on considère que l'augmentation de la teneur en Sn, augmentant l'intervalle de solidification dans le domaine de concentration envisagé, a pour effet d'accroître la ségrégation du plomb et par conséquent le diamètre des nodules, les conditions de refroidissement étant égales, l'évolution inversée de la sensibilité s'explique par un effet de granulométrie, les nodules de plomb ayant la taille critique ($\approx 100 \mu\text{m}$). Dans ce domaine la variation du signal est approximativement proportionnel à la variation du diamètre.

Amélioration des résultats

Cette amélioration est essentiellement liée à l'augmentation de la sensibilité car il n'est pas possible dans ce cas d'abaisser le bruit de fond (retrodiffusé admis dans la bande passante et fluorescence des filtres).

La sensibilité est affectée par l'absorption due aux filtres et il est souhaitable dans ce cas d'essayer de diminuer l'influence des éléments non actifs (liant et oxygène des oxydes), malheureusement le gallium fondant à 28° C, il n'est pas possible de substituer le métal à l'oxyde, par contre à condition d'élargir la bande passante on peut utiliser d'autres couples. Dans ce cas le bruit de fond va être augmenté. On peut observer que l'utilisation de Ge comme filtre haut élimine les raies L_{β_1} excitées par la raie de 13,6 KeV et L_{β_2}

excitée par la raie de 17 KeV de la source, en adoptant un filtre haut en Se qui admet ces deux raies, on augmente de 64 % l'intensité du signal. L'utilisation du Zn comme filtre bas permet d'incorporer les éléments directement, de réduire ainsi l'épaisseur du filtre et d'éliminer l'oxygène. Etant donné le domaine énergétique considéré, le gain représente environ 5 %, soit un gain total de 72 % sur le signal et par conséquent la sensibilité.

En utilisant un comptage à temps prédéterminé et une source trois fois plus active, on arrive pour un temps de mesure double, aux valeurs suivantes :

TABLEAU XXVII

	Dosage du plomb	
	5 % Sn	12 % Sn
Bruit de fond c/s	12	26
Sensibilité c/s par %	54	49
L_c	12 0,22	17 0,50
L_D	25 0,50	38 0,8
$L_{Q_{10}}$	110 2,00	135 2,76

L'examen critique des différents paramètres de la mesure : mode de comptage, activité de la source, bande passante des filtres, a permis d'obtenir une amélioration très sensible des performances, celle-ci permettant une utilisation de la méthode pour le dosage de produits industriels, la concentration en plomb dans ceux-ci étant comprise en général entre 5 et 8 %.

7. CONCLUSION

La fluorescence de rayons X excitée par source est susceptible de rendre à l'industrie de nombreux services compte tenu des qualités propres à ce mode d'excitation : simplicité, robustesse des appareils, absence de servitudes.

Les flux de photons offerts par les sources radio-actives sont trop faibles pour permettre l'analyse dispersive du rayonnement de fluorescence produit. La sélection d'amplitude permet de résoudre le problème en sacrifiant la sélectivité. Industriellement cependant, les nombreux éléments de numéro atomique voisin se rencontrent dans les analyses les plus courantes et les interférences des raies qu'ils émettent avec la raie à analyser limiteraient considérablement l'intérêt de la méthode si l'utilisation de filtres équilibrés ne permettait de pallier cet inconvénient. Jusqu'à présent le problème de l'équilibrage et de l'optimisation des filtres dont dépend cependant la qualité des résultats, n'avait pas été l'objet d'une attention particulière.

Dans les travaux réalisés, la définition des filtres a été reconsidérée en tenant compte de l'optimisation et de l'influence des phénomènes secondaires, fluorescence du filtre, erreur d'équilibrage, influence d'éléments étrangers. A partir des résultats théoriques la réalisation pratique de tels filtres a été étudiée. Différentes méthodes ont été essayées, cependant le choix s'est arrêté sur un procédé de fabrication qui convient à tous les éléments envisagés. En fonction des filtres réalisés et de critères d'ordre pratique, un appareillage a été construit et différents essais réalisés, notamment : étude de l'épaisseur sensible, choix des sources en fonction des critères imposés par les filtres, dosages d'application sur des produits industriels.

Les considérations théoriques appuyées des résultats expérimentaux montrent que l'utilisation de filtres doit faire l'objet d'un examen critique des conditions opératoires. En effet, la caractéristique principale des filtres est d'éliminer l'influence des raies interférentes aux dépens de la sensibilité absolue de la mesure, par conséquent, en l'absence de raies interférentes ou lorsque celles-ci peuvent être éliminées au moyen d'un procédé tel que la sélection d'amplitude, il est préférable de ne pas utiliser de filtres équilibrés afin d'obtenir la sensibilité maximale et en choisissant la courbe de telle sorte que le rayonnement retrodiffusé soit situé à l'extérieur de la bande passante.

Lorsque l'utilisation de filtres est impérative, le choix de la source a une influence prépondérante sur la qualité des résultats. Celle-ci doit être choisie de telle sorte que le rendement d'excitation soit maximum afin d'améliorer la valeur des seuils analytiques, ceux-ci étant conditionnés essentiellement par le niveau du bruit et la sensibilité. Afin de pouvoir obtenir la sensibilité maximale les filtres doivent en outre être optimisés de telle sorte que l'absorption de la raie analytique soit minimale, en outre leur équilibrage très précis doit être obtenu pour réduire le bruit de fond à sa valeur la plus faible possible. Pour obtenir ces résultats il est nécessaire d'envisager tous les paramètres intervenant dans leur calcul et leur élaboration.

Enfin, pour les mêmes raisons, le choix de la géométrie et le choix des matériaux constituant la tête de mesure de l'appareil doivent faire l'objet d'une étude critique.

La présentation et la préparation des échantillons ont une action sur la qualité des résultats (voir fig. 33), cependant leur influence n'est pas prépondérante dans la plupart des cas étudiés. Ceci est dû au fait que la quantité de matière analysée est relativement importante, la surface excitée par la source représentant 20 cm^2 . Les hétérogénéités locales se trouvent alors compensées et la dispersion reste faible, par contre, une préparation telle que le broyage permet d'augmenter la sensibilité en dispersant mieux l'élément à doser. Cette dispersion permet une meilleure excitation. Le choix des sources a une influence prépondérante sur la qualité des résultats.

Les essais réalisés en respectant les critères ainsi définis, ont permis d'obtenir des résultats positifs dans l'analyse des matériaux industriels complexes (bronzes, aciers, laitons) présentant des interférences importantes ou dans le domaine des faibles concentrations d'éléments moyens dans des matrices légères, qui mettent maintenant à la portée de cette méthode tout un domaine analytique nouveau en ne limitant plus aux applications simples.

Ce procédé rapide et peu coûteux a déjà des applications de routine en métallurgie et dans l'industrie chimique pour des contrôles d'élaboration ou de réception de matériaux. La maniabilité des appareils et l'absence de servitude permettent d'en envisager l'application en prospection et dans l'industrie minière. La possibilité d'effectuer les mesures sans destruction des échantillons trouve une application intéressante dans la mesure des épaisseurs de dépôts de toute nature.

Le perfectionnement de la théorie et de la technique des filtres et de leur utilisation ouvre une voie nouvelle à l'utilisation d'une méthode présentant de grands avantages mais dont les performances analytiques étaient jusqu'à présent limitées.

8. BIBLIOGRAPHIE

Généralités physiques, Constantes, Méthodes de mesure

- (1) - A.H. BOWKER - G.H. LIEBERMAN

Méthodes Statistiques de l'Ingénieur
Dunod 1965

- (2) - G.L. CLARK

The Encyclopedia of X Rays and γ Rays
Reinhold publishing corporation, New-York

- (3) - Handbook of Chemistry and Physics 45th Edition
The Chemical Rubber Co 1965

- (4) - LLOYD A. CURRIE

Limits for qualitative and quantitative detections
Applications to radiochemistry
Analytical Chemistry, Vol. 40, n°3, mars 1968, pp.586 - 593

- (5) - D.B. OWEN

Handbook of Statistical Tables
Pergamon Press 1962

- (6) - SEGRE

Experimental Nuclear Physics
Ed. Wiley (New-York) vol. 1 pp. 166 - 349

Physique des Rayons X et de la Fluorescence, articles de synthèse

- (7) - F. BERNSTEIN

Particle Size and Mineralogical Effects in Mining Applications
Advances in X-Rays Analysis, Vol. 6, University of Denver,
Plenum Press, New-York, 1963, p. 436

- (8) - P.F. BERRY, T. FURUTA et J.R. RHODES

Particles Size Effects in Radioisotopes X Ray Spectrometry
Advances in X Ray Analysis Vol. 12 (1969) pp. 612 - 632

- (9) - P. BLANQUET

Théorie of X Ray Fluorescence Analysis of Powdered Samples and Slurries
B R G M 1964

- (10) - M.A. BLOKHIN

Physics of X Rays
1957 Moscou
Traduction Anglaise AEC. TR. 4502 429 p.

- (11) - F. CLAISSE and C. SAMSON

Heterogeneity Effects in X Ray Analysis
Advances in X Ray Analysis, Vol. 5, University of Denver
Plenum Press, New-York, 1962, p.335

- (12) - C.G. CLAYTON et J.F CAMERON

A review of the design and applications of radioisotope instruments
in industry
Radioisotope instruments in industry and geophysics
IAEA Vienne (1966) STI/PUB/112 pp.15 à 59

- (13) - A. GUINIER

Théorie et Technique de la Radiocristallographie pp. 20 - 22
Dunod Ed.

- (14) - A. GUINIER

Possibilités et limites de l'analyse par spectrographie de rayons X
Rev. Uni. Min. Vol. 17 (1961) pp. 143 - 150

- (15) - J.Y. LE TRAON ET G. SEIBEL

Mesure d'intensité de rayonnement X d'énergie voisine en spectrométrie
non dispersive
I.J.A.R.I. (1963) Vol. 14 pp. 365 - 379

- (16) - N.F. LOSEY, A.N. GLOTOVA and V.P. AFONIN

The Effect of Particle Size of Powder Samples on the Analytical Line
Intensity in Analysis by X-Ray Fluorescence Spectroscopy
Industrial Laboratory, Vol. 29, n°4, 1963, p. 428

- (17) - A. LUBECKI, B. HOLYNSKA, M. WASILEWSKA

Grain Size Effect in nondispersive X Ray Fluorescence Analysis
Spectrochemica Acta Vol. 23 B 1968 p. 465

- (18) - A. LUBECKI, M. WASILEWSKA

Influence of the Energy of primary radiation on the sensitivity of X Ray Fluorescence Analysis
Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 1 (1968), pp. 211 - 218

- (19) - P. MARTINELLI

Méthodes d'analyse par fluorescence X au moyen de radioisotopes
Journées d'étude des 17 et 18 octobre 1966 de Bâle (Suisse)
Méthodes Radiochimiques en Chimie analytique

- (20) - P. MARTINELLI

L'analyse par fluorescence de rayons X excitée au moyen de radio-éléments
Bull. Soc. Franc. Ceram. n°54 (1962) pp. 29 - 33

- (21) - P. MARTINELLI

L'utilisation de la fluorescence X excitée par des sources radioactives
BIST n°92 (Avril 1965) pp. 79 - 90

- (22) - C.E. MELLISH

X Ray Fluorescence Spectroscopy. Applications of a simple apparatus using radioactive sources.
Research Vol. 12 (1959) pp. 212 - 217

- (23) - R.H. MYERS, D. WOMELDORPH, B.J. ALLEY

A method for adjusting the particle size and matrix effects in the X Ray Fluorescence Analysis Procedure
Analytical Chemistry Vol. 39 n°8 Juillet 1967 pp. 1031 - 1033

- (24) - J.R. RHODES

Radioisotope X Ray spectrometry
The Analyst Novembre 1966, Vol. 91 n° 1088

- (25) - G. SENEMAUD

Mesure de l'affaiblissement du rayonnement x par le Beryllium le carbone et différents plastiques entre 4 et 17,5 Å
Le Journal de Physique Tome 30 n°10 (Octobre 1969) pp. 811 - 818

(26) - J. SHERMAN

The Theoretical derivation of fluorescent X ray intensities from mixtures
Spectrochemica Acta (1965) Vol. 7, pp. 283 - 306

(27) - N. SPIELBERG

Intensities of radiation from X ray tubes and the excitation of the fluorescence X Rays
Philips Res. Rep. Vol. 14, pp. 215 - 236 (1959)

(28) - R. TERTIAN

Analyse chimique Quantitative par Fluorescence des Rayons X
Principe des méthodes mathématiques de correction d'absorption
Colloque C G R Montpellier 1969 (non publié)

(29) - R. TERTIAN

Contrôle de l'effet de matrice en fluorescence X et principe d'une méthode quasi absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide
Spectrochemica Acta 1968 Vol. 23 B, pp. 305 à 321

Théorie des filtres équilibrés

(30) - E.G. BOONSTRA

Statistical Considerations in the design of balanced X Ray Filters
J. Sci Instrum (1965) Vol. 42 pp. 563 - 568

(31) - C. BROQUET, G. ROBIN, M. VACHER

The realisation and use of X Ray Filters for energy selection.
Symposium on low gamma and X rays
Austin Texas (March 1967)
Rapport ORNL II C 10 Vol. 2, pp. 356 - 376

(32) - P. KIRKPATRICK

Theory and use of Ross Filters
Rev. Of Scient. Instr. Vol. 10, June 1939, pp. 186 - 191

(33) - P. KIRKPATRICK

Theory and use of Ross filters
Rev. of Scient. Instr. Vol. 15, septembre 1944, pp. 223 - 229

(34) - M. VACHER

Rapport 1088 Atome Industriel non publié

(35) - R.A. YOUNG

Balanced filters for X ray diffractometry
Zeitschrift Für Kristallographie Bd 118 pp. 233 - 247 (1963)

Application des filtres au dosage par fluorescence X

(36) - F. CAMBON

Application de la méthode du double filtre de Ross à l'analyse chimique quantitative
Mémoire pour l'obtention du DES de Sciences Physiques
Faculté des Sciences de Toulouse

(37) - R. CASTAING et F. PICHOR

Une méthode d'analyse non dispersive des éléments très légers
La Recherche Aérospatiale n°108 Septembre - Octobre 1965 pp. 3 à 16

(38) - J.A. DUNNE, N.L. NICKLE

Balanced Filters for Analysis of Al, Si, K, Ca, Fe and N_i
Proceedings of 2nd Symposium on low energy X and γ sources and applications
ORNL II C 10 UC 23 pp. 336 - 376

(39) - P. LANUSSE, C. LE PENNEC, F. PICHOR et G. ROY

Micro-analyseur à sonde électronique pour éléments très légers.
Application à l'étude des distributions d'azote et d'oxygène dans différents composés.
La recherche Aérospatiale n°132 Septembre Octobre 1969 pp. 33 à 48

(40) - T. TANEMURA

Non dispersive X ray spectroanalysis with filter and proportional counter
Rev. Sei. Instr. Vol. 32 (1961) pp. 364 - 366

(41) - J.J. EZOP, T.G. STINCHCOMB

Study, Design and applications of beta excited X ray sources
Proceedings of symposium of low energy X and γ sources and applications
ORNL II 5 UC 23 pp. 4 à 38

Sources de rayonnement

(42) - R. GIAUQUE

Radioisotope Source Target Assembly for X Ray Spectrometry
Analytical Chemistry Vol. 40 n°13 (1968) pp. 2075 - 2077

(43) - P. MARTINELLI, A. ROBERT and J. CAVAILLES

Progress in study and applications of low energy photon radioactive
sources
Proceeding of 2nd Symposium low energy X and γ rays sources and
application
ORNL II C VC 23 pp. 696 - 723

(44) - L.E PREUSS, H. COLLINS, J. KANN

X Ray absorptiometry with β stimulated X ray sources and progress
report on compilation of β excited spectra
Proceedings of symposium of low energy X and γ sources and applications
ORNL II C5 UC 23 pp. 51 - 72

(45) - L.E. PREUSS

A compilation of β excited X ray spectra
U.S AEC TID 22361

(46) - J.S. WATT

γ Ray excited X Ray sources
I.J.A.R.I. Vol. 15 (1964) pp. 617 - 625

(47) - J.S. WATT

Some recent developments in low energy X and γ sources and
application in Australia
Proceeding of 2nd Symposium on low energy X and γ rays sources and
applications
ORNL II C10 UC 23 pp. 663 - 696

(48) - Anonyme

Low energy radiation sources for X ray analysis
Technical Bulletin 67/13 - The Radiochemical Center Amersham

Detecteurs

- (49) - P.G. BURKHALTER and W.J. CAMPBELL

Comparison of detectors for isotopes X rays analysers
 Proceeding of 2nd Symposium on low energy X and γ rays sources and
 applications
 ORNL II C10 UC 23 pp. 393 - 424

- (50) - J. CERF

Utilisation d'un compteur proportionnel en spectrometrie de rayons
 X entre 5 et 200 KeV
 Rapport CEA R 3830 (1969)

- (51) - P.W. SANDFORD AND J L CULHANE

The stability of X ray proportionnal counter under extreme operating
 conditions
 Proceeding of 2nd Symposium on low energy X and γ rays sources and
 applications
 ORNL II C 10 UC 23 pp 376 - 393

Application de dosage par fluorescence X

- (52) - F. BERNSTEIN

Applications of X-Ray fluorescence Analysis to Process Control
 Advances in X-Ray Analysis, Vol. 5 University of Denver
 Plenum Press, New-York, 1962, p.486

- (53) - P.F. BERRY

Radioisotope X Ray Fluorescence and Radiations Scatter Techniques in
 Mining and Metallurgy
 The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin (Avril 1967) Vol. LXX
 pp. 98 - 106

- (54) - S.M.V. BOWIE

Portable X ray fluorescence Analyser in the mining industry
 Mining Magazine April 1968 vol. 118

- (55) - S.M.V. BOWIE, A.G. DARNLEY et J.R. RHODES

Portable radioisotope X ray fluorescence Analyser
 Trans. Institution of mining and metallurgy Vol. 74 n°7 (1964-65)
 pp. 361 - 379

(56) - C. BROQUET

La fluorescence X et les méthodes radiométriques d'analyse industrielle
utilisant des sources isotopiques

Supplément au bulletin ATEN n°55 (Sept - Oct 1965) pp. 4 - 9

(57) - C. BROQUET et M. VACHER

Mesure du taux de cendre et du poids de couche des papiers au moyen
de méthodes radiométriques d'analyse

Supp. au bulletin ATEN n°72 (Juillet Août 1968) pp 4 - 10

(58) - C. BROQUET et P. MERRER

Etude et essais d'une tête de mesure pour l'analyse par fluorescence X
au moyen de sources radio-actives

Rapport Euratom 1969 EUR 4 399 F

(59) - J.F. CAMERON et J.R. RHODES

X ray spectrometry with radioactive sources

Nucleonics Vol. 19 n°6 (1961) pp. 53 - 54

(60) - K.G. CARR BRION

The X ray fluorescence determination of zincin samples of unknown
composition

Analyst Vol. 89 (1964) pp. 346 - 349

(61) - K.G. CARR BRION et J.R. RHODES

On stream X ray fluorescence analysis of ore slurries with a radioisotope
X ray source

Instrument practice Vol. 19 (1965) pp. 1007 - 1010

(62) - J. CAVAILLES et P. MARTINELLI

Mesure continue des revêtements de galvanisation par fluorescence x
Radioisotope instruments in industry and geographics AIEA

Proceeding 1965 pp. 227 - 239

(63) - A.G. DARNLEY and C.C. LEAMY

The analysis of tin and copper ores using a portable radioisotope
X ray fluorescence analyser

Symposium on radioisotope instruments in industry and geographics
AIEA Varsovie 1965 - Rapport SM 68/11 pp. 191 - 211

(64) - ENOMOTO

Dosage d'éléments lourds par fluorescence X utilisant des Radio-sources de rayon γ
Rapport C.E.A R. 3 369

(65) - S. ENOMOTO and T. TANEMURA

X ray spectroanalysis using a ^{147}Pm beta source
Radioisotopes instruments in industry and geographics
AIEA Proceeding 1966 p 97 - 111

(66) - M.J. GALLAGHER

Portable X ray spectrometers for rapid ore analysis
9th Commonwealth mining and metallurgical congress 1969 paper n°22

(67) - E. GILLAM

Quantitative analysis by X Ray fluorescence. Application to Alloys systems
Metal Treatment and drop Forging Vol. 20 pp. 99 - 102 (1953)

(68) - H. INAMURA, K. UCHIDA et H. TOMINAGA

Fluorescent X ray analyser with radioactive sources for control of cement raw materials
Radioisotopes (Japon) Vol. 14 n°4 1965 pp. 286 - 292

(69) - J.A HOPE and JS WATT

Alloy analysis and coating weight determination using γ ray excited X rays sources
IJARI Vol. 16 (1965) pp. 9 - 14

(70) - J.O. KARTUNEN et D.J. HENDERSON

Developments in a portable X ray fluorescence instrument using radioisotope excitation sources
ORNL Report 11 C5 pp. 154 - 181

(71) - A. LUBECKI, M. WASILEWSKA

Two radiometric methods for the fast determination of calcium in cement raw mix
Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 1, (1968) pp. 25 - 37

- (72) - P. MARTINELLI et A. ROBERT

Methode radioactive d'analyses par fluorescence X des éléments légers
Salzbourg 1964 IAEA Proceeding SM 55/76 Vol. II pp. 401 - 418

- (73) - P. MARTINELLI et P. BLANQUET

Heavy elements content measurement by means of γ excited X ray
fluorescence
ORNL Report 11 C 5 pp. 107 - 123

- (74) - R. MULLER

X ray fluorescence intensity of the elements using a molybdenum or a
tungsten tube
Spectrochimica Acta Vol. 18 (1961) pp. 123 - 124

- (75) - G. NOREL

Analyse quantitative par absorption ou fluorescence d'un traceur
stable
Supp. Bulletin de l'ATEN n°65 (Mai Juin 1967) pp. 8 - 11

- (76) - J.R. RHODES, T.G. AHIER, I.S. JOYCE

Determination of tin in tin ores by radioisotope X ray fluorescence
Radiochemical Methods of Analysis, Vol. 11, pp. 431 - 449

- (77) - J.R. RHODES, T.H. AHIER, D.O. POOLE

Analysis of Zinc and Copper ores by radioisotope X ray fluorescence
AERE R 4 474 (1964)

- (78) - J.R. RHODES et T. FURUTA

Applications of a portable Radioisotope X ray Fluorescence
Spectrometer to Analysis of Mineral and Alloys
Advance in X Ray analysis Vol. 11 (1968) pp. 249

- (79) - J.R. RHODES; T.W. PACKER, I.S. JOYCE

Rapid Analysis of copper alloys and steel using a radioisotope portable
analyser Symp. on radioisotope instruments in industry and
geophysics, Varsovie 1965 Comm SM 67/7; Ed IAEA 1966

(80) - A. ROBERT

Contribution à l'analyse des éléments légers par fluorescence excitée
au moyen de radio-éléments
Rapport C.E.A. - R 25 39

(81) - G. SEIBEL, J.Y. LE TRAON et P. MARTINELLI

Application à l'analyse chimique de l'excitation X par les rayonnements
émis par des sources radio-actives

(82) - Takashi TANEMURA

Performance of an X ray Spectroanalyser using 147 Pm beta-Ray Source
Japanese Journal of Applied Physics Vol. 5 n°1 Janv. 1966 pp. 51 - 58

(83) - H. UCHIKAWA

X Ray Analysis of Light Elements in Powdered Samples
Industrial X-Ray Analysis, (Japan), Vol. 1, n°60, 1964, p.101

(84) - G. VOS

L'application de la Spectrométrie de Fluorescence X à l'analyse des
Solutions
Rapport Euratom EUR 2 951 F

(85) - Radiochemical Methods of Analysis
Symposium de Salzburg 1964
IAEA Vienne 1965 pp. 401 - 500

Divers

(86) - C. BROQUET

Etude des problèmes d'analyse industrielle pouvant être résolus par
les méthodes radiométriques

(87) - G. RANC

La Technique des couches minces et son application à la microscopie
électronique
Rapport C.E.A. 1 117

